

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. И. Н. Назаров, акад. А. И. Некрасов, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

24-й ГОД ИЗДАНИЯ

1956

ТОМ 109, № 1

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

Б. М. Будаков. О методе прямых для некоторых краевых задач	9
В. С. Виноградов. О задаче Неймана для уравнения эллиптического типа . .	13
И. И. Данилюк. Об интегральном представлении решений некоторых эллиптических систем первого порядка на поверхностях с приложением к теории тонких оболочек	17
В. А. Ильин. Доказательство разложимости функции, обладающей особенностью, в ряд по собственным функциям	21
С. Н. Мергелян. Об аппроксимационной задаче С. Н. Бернштейна	25
А. А. Мучник. Об отделимости рекурсивно-перечислимых множеств	29
С. М. Никольский. К задаче Дирихле для областей с углами	33
П. К. Суетин. О представлении аналитических функций рядами по ортогональным многочленам	36
Л. А. Чудов. Новый вариант обратной задачи Штурма—Лиувилля на конечном интервале	40
Н. Н. Яненко. Бегущие волны системы квазилинейных уравнений	44

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

А. С. Компанеев. Ударные волны в пластической уплотняющейся среде . . .	49
---	----

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Н. И. Ахиезер и А. Н. Ахиезер. К задаче о диффракции электромагнитных волн у кругового отверстия в плоском экране	53
---	----

ФИЗИКА

М. Н. Адамов и И. С. Милевская. Расчет π -электронной поляризуемости полиенов и бензола по «металлической» модели молекул	57
В. Л. Гинзбург. О неиноносферных колебаниях интенсивности радиоизлучения туманностей	61
А. И. Колядин. Аномальное рассеяние света в стекле	64
Г. Д. Михайлов. Искажение и взаимодействие акустических волн конечной амплитуды в вязкой среде	68
Р. Л. Стратонович. Калибровочно-инвариантный аналог распределения Вигнера	72
	3

- И. М. Имянитов. К вопросу об электризации и проводимости грозовых облаков 77
- А. И. Фельзенбаум. Связь ветра с уровнем и установившимися течениями мелкого моря 80

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- Г. В. Курдюмов, Э. З. Каминский и В. М. Розенберг. Влияние внутренней структуры зерна аустенита на прочность при повышенной температуре 85

ХИМИЯ

- И. И. Бардышев и Л. И. Ухова. Абиетиновая кислота — первичная смоляная кислота живицы сосны обыкновенной (*Pinus silvestris*) 89
- Гильм Камай и В. А. Кухтин. О реакции присоединения триалкилфосфитов к некоторым непредельным кислотам 91
- Б. М. Михайлов и В. А. Вавер. Борорганические соединения. Синтез комплексных соединений несимметричных бортриариллов 94
- Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев и Л. И. Мулер. Окислительное хлорфосфинирование хлорзамещенных олефинов 98
- Т. В. Талалаева, М. М. Надь и К. А. Кочешков. Эфираты и диоксанаты литий-органических соединений 101
- Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Н. М. Назарова. Каталитическое алкилирование *n*-гептана пропиленом и *n*-бутана бутиленом при высоких температурах и давлениях 105
- С. И. Хромов, Д. А. Кондратьев, Е. С. Баленкова и Б. А. Казанский. Контактные превращения 1,1'-диметилдидецилогексила в присутствии платинированного угля 109
- М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин. Исследования в области синтеза и превращений виниловых соединений кремния. Синтез винилалкилдихлорсиланов взаимодействием алкилдихлорсиланов с ацетиленом 113
- Н. П. Шушерина, М. Ю. Лурье и Р. Я. Левина. Цианэтилированные кетоны в синтезе непредельных δ -лактонов. Новый метод синтеза α -пиронов 117

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- А. Б. Алмазов и Д. А. Бочвар. К расчету π -электронной плотности в молекулах монозамещенных бензола на основе металлической модели 121
- В. Д. Кузнецов, А. И. Лоскутов и Л. М. Кисурин. К вопросу о влиянии смазок на процесс трения 124
- Л. С. Палатник. Определение типа диаграмм равновесия сплавов в области высоких температур методом спектрального анализа 127
- В. М. Татевский. Теплоты испарения, упругости паров и температуры кипения парафиновых углеводородов (алканов) 131
- А. И. Федорова и Г. Л. Видович. Диффузионная кинетика при турбулентном режиме размешивания 135

ГЕОХИМИЯ

- А. Ф. Горбов. О процессах карбонатизации индерских боратов 139
- Л. Н. Овчинников. Геохимическая подвижность элементов по экспериментальным данным 141
- Ю. Ю. Юрк. О гидратации окислов железа и преобразовании их в гидрокислы (на примере Кривого Рога) 144

БИОХИМИЯ

- А. Н. Белозерский, И. В. Асеева и А. Ф. Мороз. Сравнительное изучение количественного содержания нуклеиновых кислот в культурах некоторых бактерий, чувствительных и устойчивых к гризину и стрептомицину 149
- П. А. Колесников и С. В. Эменова. О действии света и гликолата на оксидазу гликолевой кислоты в растениях. К вопросу о так называемой «адаптации» проростков 152
- Б. А. Кудряшов, Т. М. Калишевская и Ю. А. Шарова. Сравнительное изучение термостабильности протромбокиназы и тромбокиназы 156
- С. И. Лебедев и И. А. Ярцева. О полисахаридах красной морской водоросли *Phyllophora nervosa* 160
- Н. С. Пантелеева и Б. П. Ушаков. Сравнение температуры инаktivации аденозинтрифосфатазы мышц типичного и кавказского подвидов серой жабы 164

ГЕОЛОГИЯ

- В. С. Вышемирский и И. П. Варламов. О фазах четвертичного оледенения в Западном Верхоянье 167

	<i>Стр.</i>
Б. И. Горошников. Об изверженных горных породах в гальках конгломератов нижней свиты Криворожской метаморфической серии	169
А. М. Дымкин, Л. Ф. Солонцов и С. С. Эллерн. Некоторые новые данные о породах диабазовой формации на востоке Русской платформы	173
Е. Н. Ларионова. Особенности разреза девона на р. Вятке у Советска	176
В. А. Николаев. К стратиграфии хозарских отложений Нижнего Поволжья	180
Д. В. Рыжиков. О развитии депрессионной воронки в карстовых областях	183
Е. Ф. Станкевич. Об истории развития гидрографической сети северо-востока Европейской части СССР	187
 МИНЕРАЛОГИЯ	
М. А. Ратеев и Д. Д. Котельников. О новых находках α -сепиолита в карбоне Русской платформы	191
 ПЕТРОГРАФИЯ	
Е. И. Тараканова. О ксенолитах угля в эффузивах	195
 ГИСТОЛОГИЯ	
Л. С. Гольдин. Электронная микроскопия эпидермиса кожи человека	197
Л. Б. Левинсон и М. И. Лейкина. Морфологическое и гистохимическое изучение моторных и чувствительных нервных клеток эмбриона курицы на разных этапах развития	201
 ЭКОЛОГИЯ	
Н. И. Горышин. О фотопериодической реакции колорадского жука (<i>Leptinotarsa decemlineata</i> Say)	205
 ГИДРОБИОЛОГИЯ	
М. И. Роухияйнен. Некоторые закономерности весеннего развития фитопланктона Восточного Мурмана	209
 БОТАНИКА	
А. Н. Гладкова. О пыльце некоторых современных и ископаемых видов рода <i>Mugica</i> L.	213
 ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ	
Д. С. Омаров. Влияние осенних условий на содержание растворимых углеводов в яровой пшенице, изменяемой в озимую	217
 ФИЗИОЛОГИЯ	
Л. С. Гамбарян. К вопросу о спинальном шоке при повреждении задних столбов спинного мозга	221
Г. Г. Демирчоглян и М. А. Аллахвердян. Световая чувствительность зрительного анализатора в условиях коркового торможения	225
Ф. П. Майоров и Л. А. Фирсов. Изучение динамики сна у шимпанзе	229
О. В. Малиновский. Опыт количественной оценки силы и уравновешенности нервных процессов у кроликов	233
С. С. Шварц, В. С. Смирнов и Л. Г. Кротова. О закономерностях накопления аксерофтола у ондатры в природных условиях	236
 ПАРАЗИТОЛОГИЯ	
Г. С. Первомайский, К. П. Чагин и С. Т. Болдырев. Обнаружение новых очагов размножения клещей <i>Ornithodoros talaje</i> Guérin-Meneville, 1849 в СССР	238

CONTENTS

<i>MATHEMATICS</i>	<i>Pages</i>
B. M. Budak. On the straight line method for certain boundary problems . . .	9
V. S. Vinogradov. On Neuman's problem for partial differential equation of elliptic type	13
I. I. Daniluk. On integral representations of solutions of certain elliptical systems of the first order upon surfaces and their use in the theory of thin shells . .	17
	5

	<i>Pages</i>
V. A. Ilyin. Proof to the effect that a function with a singularity can be expanded into a series of characteristic functions	21
S. N. Mergelyan. On Bernstein's approximation problem	25
A. A. Muchnik. On the separability of recursive enumerable sets	29
S. M. Nikolsky. On the Dirichlet problem for regions with corners	33
P. K. Suetin. On the representation of analytical functions by series in orthogonal polynomials	36
L. A. Chudov. A new version of inverse Sturm—Liouville problem on a finite interval	40
N. N. Ianenko. Progressive waves of systems of quasilinear equations	44
 <i>THEORY OF ELASTICITY</i>	
A. S. Kompaneets. Shock waves in a plastic compressible medium	49
 <i>MATHEMATICAL PHYSICS</i>	
N. I. Akhiezer and A. N. Akhiezer. On the diffraction of electromagnetic waves at a circular hole in a flat screen	53
 <i>PHYSICS</i>	
M. N. Adamov and I. S. Milevskaya. A computation of the π -electronic polarization ability of polyenes and benzene from a «metallic» model of their molecules	57
V. L. Ginzburg. Intensity fluctuations of nebulae radio emission unaccounted for by the ionosphere	61
A. I. Koliadin. Anomalous scattering of light in glass	64
G. D. Mikhailov. The propagation and interaction of acoustic waves of finite amplitude in a viscous medium	68
R. L. Stratonovich. Gauge invariant generalization of Wigner's distribution	72
 <i>GEOPHYSICS</i>	
I. M. Imianitov. On the electrification and conductance of storm clouds	77
A. I. Felsenbaum. The relation of the wind to the water level and to steady currents in a shallow sea	80
 <i>TECHNICAL PHYSICS</i>	
G. V. Kurdumov, E. Z. Kaminsky and V. M. Rosenberg. The influence of the internal structure of austenite grains on the solid solution strength at high temperature	85
 <i>CHEMISTRY</i>	
I. I. Bardyshev and L. I. Ukhova. Abietic acid, the primary resin acid from the exudation of <i>Pinus silvestris</i>	89
Gilm Kamay and V. A. Kukhtin. On the reaction of trialkylphosphite addition to certain unsaturated acids	91
B. M. Mikhailov and V. A. Vaver. Organoboron compounds. The preparation of complex compounds of unsymmetric boron triaryls	94
L. Z. Soborovsky, Ju. M. Zinoviev and L. I. Muler. The oxidizing chlorophosphination of chlorine substituted olefines	98
T. V. Talalaeva, M. M. Nadj and K. A. Kocheshkov. Etherates and dioxanates of lithiumorganic compounds	101
L. Kh. Freidlin, A. A. Balandin and N. M. Nazarova. Catalytic alkylation of normal heptane by propylene and of normal butane by butylene at high temperatures and high pressures	105
S. I. Khromov, D. A. Kondratiev, E. S. Balenkova and B. A. Kasansky. The contact transformations of 1,1'-dimethyldicyclohexyl in the presence of platinized charcoal	109
M. F. Shostakovsky and D. A. Kochkin. Inquiries into the synthesis and transformations of silicon vinyl compounds. The synthesis of vinylalkyldichlorosilanes by the interaction of alkyldichlorosilanes with acetylene	113
N. P. Shusherina, M. Ju. Lourier and R. J. Levina. Cyan ethylated ketones in the synthesis of unsaturated δ -lactones. A new method of α -pyrones synthesis	117
 <i>PHYSICAL CHEMISTRY</i>	
A. B. Almazov and D. A. Bocharov. On the calculation of the π -electron density in monosubstituted benzenes by means of the «metallic model»	121

V. D. Kuznetsov, A. I. Loskutov and L. M. Kisurina. On the influence of lubrication upon the friction process	124
L. S. Palatnik. Type determination of alloy equilibrium diagrams in the high temperature range by spectral analysis	127
V. M. Tatevsky. Evaporation heats, vapour pressures and boiling points of paraffins (alkanes)	131
A. I. Fedorova and G. L. Vidovich. The diffusion kinetics of turbulent state in mixing	135

GEOCHEMISTRY

A. F. Gorbov. On carbonate formation processes in Inder borate beds	139
L. N. Ovchinnikov. Geochemical mobility of elements from experimental data	141
G. G. Yourk. On the hydration of iron-oxides and their transformation into hydroxides (illustrated by data from Krivoy Rog)	144

BIOCHEMISTRY

A. N. Belozersky, I. V. Aseyeva and A. F. Moroz. A comparative study of the quantitative contents of nucleic acids in the cultures of certain bacteria, sensitive or resistant to grizemine and streptomycine	149
P. A. Kolesnikov and S. V. Emenova. On the action of light and glycolate upon the glycolate oxidase in plants (to the problem of the so-called "adaptation" of seedlings)	152
B. A. Kudrjashov, T. M. Kalishevskaya and J. A. Sharova. A comparative study of thermostability of prothrombokinase and thrombokinase	156
S. I. Lebedev and I. A. Yartseva. On the polysaccharides of the red sea-weed <i>Phyllophora nervosa</i>	160
N. S. Panteleyeva and B. P. Ushakov. A comparative study of inactivation temperatures of muscle adenosintriphosphotase in <i>Bufo bufo</i> L. and <i>Bufo bufo verrucosissima</i> Pall.	164

GEOLOGY

V. S. Vyshemirsky and I. P. Varlamov. On the phases of quaternary glaciation in the western Verkhoyan	167
B. I. Goroshnikov. About the igneous rocks in the pebble conglomerates of the lower suite of the Krivoy Rog metamorphic series	169
A. M. Dymkin, L. F. Solonzov and S. S. Ellern. Some new data on the rocks of the diabasic formation in the east of the Russian platform	173
E. N. Larionova. The peculiar traits of the devonian section on the Vyatka river, near town Sowietsk	176
V. A. Nikolaev. A contribution to the stratigraphy of the Khazar deposits of the Lower Volga region	180
D. V. Ryzhikov. On the formation of depression funnels in sink-hole regions	183
E. F. Stankevich. The development history of the hydrographical network in the north-east of the European part of the USSR	187

MINERALOGY

M. A. Rateyev and D. D. Kotelnikov. About some new finds of α -sepiolites in the carboniferous of the Russian platform	191
---	-----

PETROGRAPHY

E. I. Tarakanova. About carbon xenoliths from effusives	195
---	-----

HISTOLOGY

L. S. Goldin. Electron microscope examination of human skin epidermis	197
L. B. Levinson and M. I. Leikina. Morphological and histochemical investigation of motor and sensory nerve cells in chicken embryos at different development stages	201

ECOLOGY

N. I. Goryshin. About the photoperiodic reaction in the Colorado beetle (<i>Leptinotarsa decemlineata</i> Say.)	205
--	-----

HYDROBIOLOGY

M. I. Roukhiaynen. Some regularities in the vernal development of phytoplankton from the eastern part of the Murman Sea	209
---	-----

BOTANY

- A. N. Gladkova. On the pollen of certain living and fossil species of the genus *Myrica* L. 22

PLANT PHYSIOLOGY

- D. S. Omarov. Content of soluble carbohydrates in summer wheat transformed into winter wheat, as affected by autumnal conditions 21

PHYSIOLOGY

- L. S. Gambaryan. A contribution to the problem of a spinal shock resulting from traumas of Columna vertebralis posterior 22
 G. G. Demirchoglian and M. A. Allakhverdian. Light sensitivity of the visual analyser under conditions of cortical inhibition 22
 F. P. Mayorov and L. A. Firsov. A contribution to the study of sleep dynamics in the chimpanzee 22
 O. V. Malinovsky. An attempt to appreciate quantitatively the strength and equilibrium of nerve processes in rabbits 23
 S. S. Schwarz, V. S. Smirnov and L. G. Krotova. On the regularities of axerophthol accumulation in *Ondatra zibethica* under natural conditions . . . 23

PARASITOLOGY

- G. S. Pervomaysky, K. P. Chaguin and S. T. Boldyrev. A finding of new foci of propagation of the tick *Ornithodoros talaje* Guérin-Meneville, 1849 in the USSR 23

Б. М. БУДАК

О МЕТОДЕ ПРЯМЫХ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 1 III 1956)

В настоящей заметке дается оценка погрешности, допускаемой при решении методом прямых ⁽¹⁾ краевых задач для уравнений

$$\begin{aligned} u_{xy} &= a(x, y)u + f(x, y), \quad u_{xy} = A(x, y, u), \\ \rho(x)u_{tt} &= (\sigma(x)u_x)_x - q(x)u + f(x, t), \\ \rho(x)u_t &= (\sigma(x)u_x)_x - q(x)u + f(x, t). \end{aligned}$$

1. Уравнение $u_{xy} = a(x, y)u + f(x, y)$. Приближенные значения решения краевой задачи

$$u_{xy} = a(x, y)u + f(x, y), \quad x_0 \leq x \leq X, \quad y_0 \leq y \leq Y; \quad (1)$$

$$u(x_0, y) = \varphi(y), \quad y_0 \leq y \leq Y; \quad (2)$$

$$u(x, y_0) = \psi(x), \quad x_0 \leq x \leq X, \quad \varphi(y_0) = \psi(x_0)^* \quad (3)$$

на прямых $x = x_k = kh$, $(n+1)h = X - x_0$, $k = 1, 2, \dots, n$, можно получить, решая систему обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} u'_{k+1}(y) &= u'_k(y) + ha_k(y)u_k(y) + hf_k(y), \\ y_0 \leq y \leq Y, \quad k &= 0, 1, \dots, n-1, \end{aligned} \quad (4)$$

где $a_k(y) = a(x_k, y)$, $f_k(y) = f(x_k, y)$, при дополнительных условиях

$$u_k(y_0) = \psi(x_k), \quad u_0(y) = \varphi(y). \quad (5)$$

Таким образом:

$$u(x_k, y) \approx u_k(y). \quad (6)$$

Если $a(x, y)$ и производные u_x , u_y , u_{xy} , u_{xxy} решения $u(x, y)$ краевой задачи (1), (2), (3) непрерывны в прямоугольнике $D: x_0 \leq x \leq X$, $y_0 \leq y \leq Y$ и если

$$\max_D |u_{xxy}| \leq 2M_3, \quad \max_D |a(x, y)| = \bar{a}, \quad (7)$$

то для погрешности $\gamma_k(y) = u(x_k, y) - u_k(y)$ имеет место оценка

$$|\gamma_k(y)| \leq \frac{M_3 h}{a} (e^{\bar{a}(X-x_0)(y-y_0)} - 1). \quad (8)$$

Если наряду с $a(x, y)$ функции $\varphi(y)$, $\varphi'(y)$, $\psi(x)$, $\psi'(x)$, $a_x(x, y)$, $f(x, y)$, $f_x(x, y)$, $f_1(x, y)$, где $f_1(x, y) = f(x, y) + a(x, y)[\varphi(y) + \psi(x) - \psi(x_0)]$, также непрерывны и максимумы их модулей в областях определения

* Методом прямых, совершенно аналогично тому, как решается задача (1), (2), (3), можно решать краевую задачу для уравнения (1), когда значения $u(x, y)$ заданы на характеристике $x = x_0$, $y_0 \leq y \leq Y$ и на кривой $y = y(x)$, $x_0 \leq x \leq X$, если $u(x_0) = y_0$ и $y'(x) > 0$ при $x_0 \leq x \leq X$, а решение ищется над этой кривой.

равны соответственно $\bar{\varphi}, \bar{\varphi}', \bar{\psi}, \bar{\psi}', \bar{a}_x, \bar{f}_1, \bar{f}_x$, то $u_x, u_y, u_{xy}, u_{xxy}$ действительно будут непрерывны и будет

$$M_3 = 2^{-1} \bar{a}_x \left\{ \bar{\varphi} + 2\bar{\psi} + \frac{\bar{f}_1}{a} [I_0(2\sqrt{a l' l''}) - 1] \right\} + 2^{-1} \bar{a} \{ \bar{\psi}' + \bar{f}_1 l'' + \bar{f}_1 [I_0(2\sqrt{a l' l''}) - 1] \} + 2^{-1} \bar{f}_x, \quad (9)$$

а $I_0(z) = I_0(iz)$ — функция Бесселя; $l' = X - x_0$; $l'' = Y - y_0$.

2. Уравнение $u_{xy} = A(x, y, u)$. Если A, A_x, A_y, A_u непрерывны в области $D: x_0 \leq x \leq X, y_0 \leq y \leq Y, |u| \leq U, X - x_0 = l', Y - y_0 = l'$, причем $\bar{A} = \max_D |A|$, $\bar{A}_x = \max_D |A_x|$, $\bar{A}_u = \max_D |A_u|$, и если l', l'' — по-

ложительные числа, удовлетворяющие неравенству $\bar{A} l' l'' \leq U' < U$, где U' может быть сколь угодно близким к U , то приближенное решение краевой задачи

$$u_{xy} = A(x, y, u) \text{ в } D; \quad (10)$$

$$u(x, y_0) = 0^*, \quad x_0 \leq x \leq X', \quad X' - x_0 = l'; \quad (11)$$

$$u(x_0, y) = 0^*, \quad y_0 \leq y \leq Y', \quad Y' - y_0 = l'', \quad (12)$$

в области $D': x_0 \leq x \leq X', y_0 \leq y \leq Y', |u| \leq U'$ можно находить методом прямых аналогично тому, как это делалось в пункте 1, причем для погрешности $\gamma_k(y) = u(x_k, y) - u_k(y)$ получается оценка

$$|\gamma_k(y)| \leq \frac{(\bar{A}_x + \bar{A} \bar{A}_u l'') h}{2 \bar{A}_u} \{ e^{\bar{A}_u (X' - x_0)(Y - y_0)} - 1 \}, \quad (13)$$

$$y_0 \leq y \leq Y', \quad k = 0, 1, \dots, n,$$

для всех h , удовлетворяющих неравенству

$$0 < h \leq \frac{2(U - U') \bar{A}_u}{(\bar{A}_x + \bar{A} \bar{A}_u l'') (e^{\bar{A}_u (X' - x_0)(Y - y_0)} - 1)}. \quad (14)$$

3. Уравнение $\rho(x) u_{tt} = (\sigma(x) u_x)_x - q(x) u + f(x, t)^{**}$. Приближенное решение краевой задачи

$$\rho(x) u_{tt} = (\sigma(x) u_x)_x - q(x) u + f(x, t), \quad (15)$$

$$\rho \geq \rho_{\min} > 0, \quad \sigma \geq \sigma_{\min} > 0, \quad q \geq 0, \quad 0 \leq x \leq l, \quad 0 \leq t \leq T;$$

$$u(0, t) = \varphi_1(t), \quad u(l, t) = \varphi_2(t), \quad 0 \leq t \leq T; \quad (16)$$

$$u(x, 0) = \varphi(x), \quad u_t(x, 0) = \psi(x), \quad 0 \leq x \leq l \quad (17)$$

на прямых $x = x_k = kh, k = 0, 1, \dots, n+1, (n+1)h = l$ можно получить как решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами

$$\rho_k u_k''(t) = \frac{\sigma_k [u_{k+1}(t) - u_k(t)] - \sigma_{k-1} [u_k(t) - u_{k-1}(t)]}{h^2} - q_k u_k(t) + f_k(t), \quad (18)$$

где $\rho_k = \rho(x_k)$, $\sigma_k = \sigma(x_k)$, $q_k = q(x_k)$, $f_k(t) = f(x_k, t)$, при дополнительных условиях

$$u_k(0) = \varphi(x_k), \quad u_k'(0) = \psi(x_k), \quad u_0(t) = \varphi_1(t), \quad u_{n+1}(t) = \varphi_2(t). \quad (19)$$

* Нулевые граничные условия взяты лишь для сокращения дальнейших записей.

** Аналогично может быть рассмотрено уравнение поперечных колебаний стержня переменного сечения на упругом основании.

Если

$$\bar{\sigma} = \max_{0 \leq x \leq l} |\sigma(x)|, \quad \bar{\sigma}' = \max_{0 \leq x \leq l} |\sigma'(x)|, \quad \bar{\sigma}'' = \max_{0 \leq x \leq l} |\sigma''(x)|,$$

$$\max_{\substack{0 \leq x \leq l \\ 0 \leq t \leq T}} |u_x(x, t)| \leq M_1, \quad \max_{\substack{0 \leq x \leq l \\ 0 \leq t \leq T}} |u_{xx}(x, t)| \leq M_2, \quad \max_{\substack{0 \leq x \leq l \\ 0 \leq t \leq T}} |u_{xxx}(x, t)| \leq M_3,$$

то для допускаемой при этом погрешности $\gamma_k(t) = u(x_k, t) - u_k(t)$ получается оценка

$$|\gamma_k(t)| \leq \frac{Ml}{4\sqrt{\rho_{\min}\sigma_{\min}}} h, \quad (20)$$

где $M = \bar{\sigma}''M_1 + \bar{\sigma}'M_2 + \frac{2}{3}\bar{\sigma}M_3$.

Для оценки величин M_1, M_2, M_3 через функции, заданные в условиях краевой задачи (1), (2), (3), допустим, что $\varphi_1(t) = \varphi_2(t) \equiv 0$; этого всегда можно достигнуть надлежащей заменой искомой функции. Тогда

$$M_1 \leq M_* M_{**} \left\{ [G(\varphi)]^{1/2} + [G(\psi)]^{1/2} + \left[t \int_0^t G\left(\frac{f}{\rho}\right) d\tau \right]^{1/2} \right\}; \quad (21)$$

$$M_2 \leq M_* M_{**} \left\{ \left[G\left(\frac{1}{\rho}\right) L(\varphi) \right]^{1/2} [K_1(\varphi)]^{1/2} \left[t \int_0^t G\left(\frac{f}{\rho}\right) d\tau \right]^{1/2} \right\}; \quad (22)$$

$$M_3 \leq M_* M_{**} \left\{ [K_1(\varphi)]^{1/2} + \left[G\left(\frac{1}{\rho}\right) L(\psi) \right]^{1/2} + \left[t \int_0^t G\left(\frac{1}{\rho}\right) L\left(\frac{f}{g}\right) d\tau \right]^{1/2} \right\}, \quad (23)$$

где $L(U) \equiv (\sigma(x)U_x)_x - q(x)U$; $y_n(x)$ и λ_n — нормированные собственные функции и собственные числа краевой задачи

$$L(y) + \lambda^2 \rho(x)y = 0, \quad y(0) = 0, \quad y(l) = 0; \quad (24)$$

M_* — число, которое может быть определено через коэффициенты уравнения (15) и для которого (2)

$$|y'_n(x)| \leq M_* \lambda_n, \quad |y''_n(x)| \leq M_* \lambda_n^2, \quad |y'''_n(x)| \leq M_* \lambda_n^3, \\ n = 1, 2, \dots, \quad 0 \leq x \leq l; \quad (25)$$

$$M_{**} = \left(\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_k^2} \right)^{1/2}; \quad (26)$$

$$G(U) = \int_0^l (\sigma U_x^2 + q U^2) dx; \quad (27)$$

$$K_1(U) = \int_0^l \frac{1}{\rho} \{L(U)\}^2 dx, \quad K_2(U) = \int_0^l \frac{1}{\rho} \left\{ L\left(\frac{1}{\rho} L(U)\right) \right\}^2 dx, \quad (28)$$

При этом предполагается, что $\varphi, \psi, f, L(\varphi), L(\psi), L(f/\rho)$ непрерывно дифференцируемы на отрезке $0 \leq x \leq l$ и равны нулю при $x=0$ и $x=l$, $L\left(\frac{1}{\rho} L(\varphi)\right)$ — функция, суммируемая с квадратом на отрезке $0 \leq x \leq l$.

4. Уравнение $\rho(x) u_t = (\sigma(x) u_x)_x - q(x) u + f(x, t)$. Приближенное решение краевой задачи

$$\rho(x) u_t = (\sigma(x) u_x)_x - q(x) u + f(x, t), \quad \rho_i \geq \rho_{\min}, \quad \sigma \geq \sigma_{\min} > 0, \quad q \geq 0, \quad 0 \leq x \leq l, \quad 0 \leq t \leq T; \quad (2)$$

$$u(0, t) = \varphi_1(t), \quad u(l, t) = \varphi_2(t); \quad (3)$$

$$u(x, 0) = \varphi(x) \quad (3)$$

на прямых $x = x_k = kh$, $k = 0, 1, \dots, n+1$, $(n+1)h = l$, может быть получено как решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами

$$\rho_k u'_k(t) = \frac{\sigma_k [u_{k+1}(t) - u_k(t)] - \sigma_{k-1} [u_k(t) - u_{k-1}(t)]}{h^2} - q_k u_k(t) + f_k(t), \quad (3)$$

где $\rho_k = \rho(x_k)$, $\sigma_k = \sigma(x_k)$, $q_k = q(x_k)$, $f_k(t) = f(x_k, t)$, при дополнительных условиях

$$u_k(0) = \varphi(x_k), \quad u_0(t) = \varphi_1(t), \quad u_{n+1}(t) = \varphi_2(t). \quad (3)$$

При этом для погрешности $\gamma_k(t) = u(x_k, t) - u_k(t)$ получается оценка

$$|\gamma_k(t)| \leq \frac{M \sqrt{Vt}}{2V 2\rho_{\min} \sigma_{\min}} h, \quad k = 0, 1, \dots, n+1, \quad 0 \leq t \leq T, \quad (3)$$

где M имеет такую же структуру, как и в предыдущем пункте, а для величин M_1 , M_2 , M_3 при $\varphi_1(t) = \varphi_2(t) \equiv 0$ (см. п. 3) получаются оценки

$$M_1 \leq M_* M_* \left\{ [G(\varphi)]^{1/2} + \left[\frac{1}{2} \int_0^t G\left(\frac{f}{\rho}\right) d\tau \right]^{1/2} \right\}; \quad (3)$$

$$M_2 \leq M_* M_{**} \left\{ \left[G\left(\frac{1}{\rho} L(\varphi)\right) \right]^{1/2} + \left[\frac{1}{2} \int_0^t K_1\left(\frac{f}{\rho}\right) d\tau \right]^{1/2} \right\}; \quad (3)$$

$$M_3 \leq M_* M_{**} \left\{ [K_2(\varphi)]^{1/2} + \left[\frac{1}{2} \int_0^t G\left(\frac{1}{\rho} L\left(\frac{f}{\rho}\right)\right) d\tau \right]^{1/2} \right\}, \quad (3)$$

а числа M_* , M_{**} и функционалы G , K_1 , K_2 определяются так же, как в предыдущем пункте. При этом предполагается, что φ , f , $L(\varphi)$, $L(f/\rho)$ непрерывно дифференцируемы на отрезке $0 \leq x \leq l$ и равны нулю на его концах, а функция $L\left(\frac{1}{\rho} L(\varphi)\right)$ суммируема с квадратом на этом отрезке.

Автор благодарит В. И. Лебедева и С. Л. Соболева за ценные замечания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Г. Михлин, Прямые методы в математической физике, 1950. ² И. Г. Петровский, Лекции об уравнениях с частными производными, 1953.

В. С. ВИНОГРАДОВ

О ЗАДАЧЕ НЕЙМАНА ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО ТИПА

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 1 III 1956)

Рассмотрим уравнение

$$a(x, y) \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + 2b(x, y) \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + c(x, y) \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \\ + d(x, y) \frac{\partial U}{\partial x} + e(x, y) \frac{\partial U}{\partial y} + f(x, y) U = g(x, y), \quad (1)$$

где $a(x, y)$, $b(x, y)$, $c(x, y)$ — ограниченные измеримые функции в некоторой ограниченной области D , удовлетворяющие условию эллиптичности

$$ac - b^2 \geq k > 0 \quad \text{в } D. \quad (2)$$

Легко видеть, что при данном предположении $|a + c| > \sqrt{2k}$, поэтому, не ограничивая общности рассуждений, можно принять $a + c = 1$. Вводя в рассмотрение производные

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \frac{\partial}{\partial \bar{z}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (3)$$

уравнение (1) можно записать в виде

$$\frac{\partial^2 U}{\partial z \partial \bar{z}} + \operatorname{Re} \left[(a - c + i2b) \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + (d + ie) \frac{\partial U}{\partial z} + fU \right] = g(z). \quad (4)$$

Будем отыскивать решения уравнения (1), удовлетворяющие граничному условию

$$\frac{\partial U}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = 0, \quad (5)$$

где Γ — граница области D , а n — внешняя нормаль к Γ .

Легко видеть, что при помощи конформного отображения нашу задачу для области с достаточно гладкой границей можно свести к задаче для круга. Поэтому в дальнейшем мы будем считать, что D есть круг $|z| \leq 1$, а Γ — окружность $|z| = 1$.

Под решением нашей задачи мы будем понимать функцию $U(x, y)$, имеющую непрерывные первые производные, вторые производные в обобщенном смысле С. Л. Соболева ⁽¹⁾, которая удовлетворяет нашему уравнению (1) и граничному условию (5). Для решения этой задачи мы будем пользоваться методом, предложенным И. Н. Векуа ⁽²⁾.

Пусть $U(x, y)$ — решение нашей задачи. Тогда имеет место равенство

$$U(x, y) = \iint_D G(z, \zeta) \Delta U d\bar{\zeta} d\eta + c = S_0(\rho) + c, \quad (6)$$

где

$$G(z, \zeta) = -\frac{2}{\pi} \left[\ln \frac{1}{|z - \zeta| \cdot |1 - z\bar{\zeta}|} + \frac{1}{2} (|z|^2 + |\zeta|^2 - \frac{3}{2}) \right],$$

$$z = x + iy, \quad \zeta = \xi + i\eta;$$

c — некоторая константа.

В силу равенства (6) решение задачи можем искать в форме

$$U(x, y) = \iint_D G(z, \zeta) \rho(\zeta) d\xi d\eta + c = S_0(\rho) + c,$$

$\rho(\zeta)$ — неизвестная функция.

Отметим следующие свойства функции $G(z, \zeta)$:

$$1) G(z, \zeta) = G(\zeta, z); \quad 2) \frac{\partial G}{\partial n_z} \Big|_{\Gamma} = 0, \quad \zeta \in G; \quad 3) \iint_D G(z, \zeta) d\xi d\eta = 0.$$

Если $\rho(z) \in L^p(D)$, $p > 2$, то $U(x, y)$ имеет непрерывные первые производные, причем

$$\frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{1}{\pi} \iint_D \left[\frac{1}{\zeta - z} + \frac{\bar{\zeta}}{1 - z\bar{\zeta}} + \bar{z} \right] \rho(\zeta) d\xi d\eta = S_1(\rho).$$

Используя результаты Зигмунда и Кальдерона⁽³⁾, можно показать, что существуют вторые производные в обобщенном смысле С. Л. Соболева, которые выражаются по формулам

$$\frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = -\frac{1}{\pi} \iint_D \left[\frac{1}{(\zeta - z)^2} + \frac{\bar{\zeta}^2}{(1 - z\bar{\zeta})^2} \right] \rho(\zeta) d\xi d\eta = S_2(\rho),$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial z \partial \bar{z}} = \rho(z) - \frac{1}{\pi} \iint_D \rho(\zeta) d\xi d\eta,$$

причем $S_2(\rho)$ — ограниченный оператор в $L^p(D)$, $p > 1$,

$$\|S_2(\rho)\|_p \leq A_p \|\rho\|_p.$$

Если $\rho(\zeta) \in L^p(D)$ и $p > 2$, то $U(z)$ и $\partial U / \partial z$ непрерывны и

$$|S_0(\rho)| \leq K_0 \|\rho\|_p, \quad |S_1(\rho)| \leq K_1 \|\rho\|_p.$$

Непосредственный подсчет показывает, что $A_2 = 1$.

Пользуясь непрерывной зависимостью A_p от p , можно найти такое $\varepsilon > 0$, что A_p близка к единице при

$$2 \leq p \leq 2 + \varepsilon.$$

Подставляя выражения для $U(z)$, $\frac{\partial U}{\partial z}$, $\frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$, $\frac{\partial^2 U}{\partial z \partial \bar{z}}$ в уравнение (1) получаем функциональное уравнение для $\rho(z)$:

$$\rho(z) - P(\rho) = \frac{1}{\pi} \iint_D \rho(z) d\xi d\eta - cf + g,$$

где

$$\begin{aligned} P(\rho) = & \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left\{ (a - c + i2b) \iint_D \left[\frac{1}{(\zeta - z)^2} + \frac{\bar{\zeta}^2}{(1 - z\bar{\zeta})^2} \right] \rho(\zeta) d\bar{\zeta} d\eta + \right. \\ & + (d + ie) \iint_D \left[\frac{1}{\zeta - z} + \frac{\bar{\zeta}}{1 - z\bar{\zeta}} + \bar{z} \right] \rho(\zeta) d\bar{\zeta} d\eta + \\ & \left. + f \iint_D \left[\ln \frac{1}{|\zeta - z| \cdot |1 - z\bar{\zeta}|} + \frac{1}{2} (|z|^2 + |\zeta|^2 - \frac{3}{2}) \right] \rho d\bar{\zeta} d\eta \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

Учитывая (9) и (10), оценим норму $P(\rho)$ в $L^p(D)$ при $p > 2$:

$$\begin{aligned} \|P(\rho)\|_p & \leq \{ \max |a - c + i2b| A_p + \|d + ie\|_p K_1 + \|f\|_p K_0 \} \|\rho\|_p \leq \\ & \leq (\sqrt{1 - 4k} A_p + \|d + ie\|_p K_1 + \|f\|_p K_0) \|\rho\|_p. \end{aligned} \quad (13)$$

Зафиксируем теперь интервал $2 \leq p \leq 2 + \delta$ так, чтобы для всех p из этого интервала $\sqrt{1 - 4k} A_p < 1$, и пусть нормы d, e, f в $L^p(D)$ настолько малы, что

$$\sqrt{1 - 4k} A_p + \|d + ie\|_p K_1 + \|f\|_p K_0 \leq 1. \quad (14)$$

В этом случае оператор $(J - P)$ имеет обратный

$$(J - P)^{-1} = J + P + P^2 + \dots + P^n + \dots \quad (15)$$

Поэтому уравнение (11) мы приведем к эквивалентному уравнению

$$\rho = (J - P)^{-1} \left(\frac{1}{\pi} \iint_D \rho(\zeta) d\bar{\zeta} d\eta \right) - c (J - P)^{-1} f + (J - P)^{-1} g. \quad (16)$$

Отсюда видно, что решение имеет вид

$$\rho = \alpha (J - P)^{-1} \varepsilon - c (J - P)^{-1} f + (J - P)^{-1} g,$$

где $\varepsilon(x, y)$ — функция, равная единице в D , α — константа. Но

$$(J - P)^{-1} \varepsilon = \sum_{n=0}^{\infty} P^n \varepsilon = 1, \text{ ибо } P\varepsilon = 0 \text{ ввиду свойств (6')}. \quad (17)$$

Итак,

$$\rho = \alpha + (J - P)^{-1} (g - cf). \quad (17)$$

Подставляя полученное выражение для ρ в уравнение (11), будем иметь

$$-c \iint_D (J - P)^{-1} f d\bar{\zeta} d\eta + \iint_D (J - P)^{-1} g d\bar{\zeta} d\eta = 0. \quad (18)$$

1°. Если $\iint_D (J - P)^{-1} f d\bar{\zeta} d\eta \neq 0$, то из (18) находим постоянную c .

Следовательно, уравнение (11) имеет решение (17) при любом α и

$$c = \frac{\iint_D (J - P)^{-1} g d\bar{\zeta} d\eta}{\iint_D (J - P)^{-1} f d\bar{\zeta} d\eta}.$$

Таким образом, наша задача (1) — (5) в этом случае имеет единственное решение вида

$$U(z) = \iint_D G(z, \zeta) [(J - P)^{-1}(g - cf)] d\bar{\zeta} d\eta + c. \quad (19)$$

2°. Если $\iint_D (J - P)^{-1} f d\bar{\zeta} d\eta = 0$, то наша задача разрешима тогда и только тогда, когда

$$\iint_D (J - P)^{-1} g d\bar{\zeta} d\eta = 0.$$

В этом случае формула (19) дает решение нашей задачи при любом значении постоянной c .

Условия разрешимости можно представить в другой форме. Пусть $[(J - P)^{-1}]^*$ — оператор, сопряженный к $(J - P)^{-1}$:

$$[(J - P)^{-1}]^* = \sum_{n=0}^{\infty} P^{*n} = (J - P^*)^{-1}.$$

Из (12) можно найти P^* :

$$\begin{aligned} P^*(\rho) = & \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left\{ \iint_D [a(z) - c(z) + i2b(z)] \left[\frac{1}{(\zeta - z)^2} + \frac{\bar{\zeta}^2}{(1 - z\bar{\zeta})^2} \right] + \right. \\ & + (d(z) + e(z)) \left[\frac{1}{(\zeta - z)} + \frac{\bar{\zeta}}{(1 - z\bar{\zeta})} + \bar{z} \right] + \\ & \left. + f(z) \left[\ln \frac{1}{|\zeta - z| \cdot |1 - z\bar{\zeta}|} + \frac{1}{2} (|z|^2 + |\zeta|^2 - \frac{3}{2}) \right] \right\} \rho(z) dx dy. \end{aligned}$$

Обозначим $\varphi(z) = (J - P^*)^{-1} \varepsilon(z)$, тогда условие (18) запишется в виде

$$\iint_D (g - cf) \varphi d\bar{\zeta} d\eta = 0.$$

Для уравнения $\Delta U = g$, $f = 0$ и $\varphi = 1$, поэтому получаем известные условия разрешимости задачи Неймана.

В том случае, когда неравенство (14) не выполняется, мы можем уравнение (11) записать в виде

$$(J + P_1 + P_2) \rho = g - cf + \frac{1}{\pi} \iint_D \rho(\zeta) d\bar{\zeta} d\eta, \quad (20)$$

где

$$P_1(\rho) = \operatorname{Re} [(a - c + i2b) S_2(\rho)],$$

$P_2(\rho)$ — вполне непрерывный оператор.

Оператор $(J + P_1)\rho$ всегда имеет обратный, если ρ удовлетворяет условию $\sqrt{1 - 4k} A_\rho < 1$.

Поэтому уравнение (20) можно свести к эквивалентному уравнению типа Фредгольма

$$\rho + (J + P_1)^{-1} P_2(\rho) = (J + P_1)^{-1} (g - cf) + \frac{1}{\pi} \iint_D \rho(\zeta) d\bar{\zeta} d\eta.$$

В заключение хочу поблагодарить И. Н. Векуа, под руководством которого выполнена данная работа.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
29 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, 1950. ² И. Н. Векуа, ДАН, 101, № 4 (1955). ³ А. Р. Calderón, A. Zygmund, Acta Math., 88, No. 1 (1952).

И. И. ДАНИЛЮК

ОБ ИНТЕГРАЛЬНОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ РЕШЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПЕРВОГО ПОРЯДКА НА ПОВЕРХНОСТЯХ С ПРИЛОЖЕНИЕМ К ТЕОРИИ ТОНКИХ ОБОЛОЧЕК

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 24 II 1956)

Настоящая заметка посвящена дальнейшему развитию общей теории решений «в целом» некоторых эллиптических систем дифференциальных уравнений первого порядка и некоторым ее приложениям к механике сплошной среды. Для случая плоских областей подобные рассуждения были проведены в работах (1, 2).

1. Мы будем пользоваться некоторыми понятиями, терминологией и предложениями, приведенными в заметке (3)*. На произвольной поверхности R рассмотрим поля следующих геометрических объектов: двува-
лентного тензора α_i^j , $i, j = 1, 2$; двух ковариантных векторов $\beta_{i|r}$ (в последующем индексы, стоящие после вертикальной черточки, не имеют геометрического смысла) и ковариантного вектора φ_i . Под системой дифференциальных уравнений первого порядка на поверхности будем понимать систему ковариантных равенств

$$\frac{\partial u^1}{\partial x^i} = \alpha_i^j \frac{\partial u^2}{\partial x^j} + \beta_{i|r} u^r + \varphi_i. \quad (1)$$

Для простоты, в дальнейшем будем предполагать поле тензора α_i^j один раз дифференцируемым с производными, удовлетворяющими условию Гельдера (H -непрерывная дифференцируемость), а поля векторов $\beta_{i|r}$, φ_i — H -непрерывными. Эллиптичность системы (1) выражается положительной определенностью на R квадратичной формы

$$\Phi = a^{ij} \xi_i \xi_j, \quad a^{ij} = \frac{1}{2} (\tilde{a}^{ij} + \tilde{a}^{ji}), \quad \tilde{a}^{ij} = \epsilon^{sj} \alpha_s^i,$$

где ξ_i — произвольное (непрерывное) ковариантное поле на R . Без ущерба для общности мы можем предположить, что выполняются соотношения

$$\tilde{a}^{ij} = \tilde{a}^{ji}, \quad \frac{1}{2!} \epsilon^{ij} \epsilon_{rs} \alpha_i^r \alpha_j^s = 1. \quad (2)$$

Действительно, при некотором фиксированном наборе локальных параметров на поверхности R всегда можно добиться выполнения соотношения (2) аффинным невырожденным преобразованием (с переменными коэффициентами) неизвестных функций, так что эти соотношения будут выполняться на всей поверхности в любом локальном параметре, если сделать соответствующие «продолжения». В этих предположениях, используя линейные дифференциальные операторы $\partial/\partial \bar{z}^l$, введенные в (3), и обозначая $f = u^1 + iu^2$, мы можем систему (1) записать в такой комплексной форме:

* Все встречающиеся в тексте индексы принимают значения 1, 2. Кроме того, мы пользуемся правилом «пемого индекса».

$$\frac{\partial f}{\partial \bar{z}^i} = A_i f + B_i \bar{f} + \Phi_i,$$

если ввести обозначения

$$A_i = \frac{1}{2} [(\beta_{i|1} + \alpha_i^j \beta_{j|2}) + i(\alpha_i^j \beta_{j|1} - \beta_{i|2})],$$

$$B_i = \frac{1}{2} [(\beta_{i|1} - \alpha_i^j \beta_{j|2}) + i(\alpha_i^j \beta_{j|1} + \beta_{i|2})],$$

$$\Phi_i = \varphi_i + i\alpha_i^j \varphi_j.$$

Решения системы (1), удовлетворяющие (в каждой параметрической окрестности) требованиям, предъявляемым к так называемым обобщенным решениям, будем называть регулярными. Можно показать, что они будут в силу наших предположений H -непрерывно дифференцируемыми.

2. Из формулы (3) заключаем, что для того, чтобы в предположениях (2) некоторая функция $\psi(z)$ была квазианалитической ⁽³⁾, необходимо и достаточно, чтобы действие на нее оператора $\partial/\partial \bar{z}^i$ давало тождественный нуль.

Пусть G — некоторая область на поверхности R ; Γ — ее жорданова граница, состоящая из конечного числа непересекающихся кусочно-гладких контуров, причем множество $G + \Gamma$ компактно на R . Можно показать, что тогда существует квазигармоническая функция Грина $g_1(z, \zeta)$ области G . Дополним ее функцией $g_2(z, \zeta)$ до квазианалитической по переменному ζ и обозначим $\tilde{g}(z, \zeta) = g_1(z, \zeta) + i g_2(z, \zeta)$. Вообще, функция $\tilde{g}(z, \zeta)$ многозначна по переменному ζ . Используя матрицу периодов $\Omega(z, \zeta)$ можно составить такую линейную комбинацию $\Omega(z, \zeta)$ периодов функции Грина по базису циклов на G и сопряженных к ω , функции $\omega'_i(z)$, что выражение $\partial g(z, \zeta)/\partial x^i$, $g(z, \zeta) = \tilde{g}(z, \zeta) - \Omega(z, \zeta)$ будет однозначной в G ковариантной по z квазианалитичной по ζ и с полем первого порядка в точке $\zeta = z$.

Теорема 1. *Оператор, обратный к дифференциальному оператору $\partial/\partial \bar{z}^i$, имеет вид ($\zeta = \xi^1 + i\xi^2$):*

$$f(z) = F(z) - \frac{1}{\pi} \iint_G b^{ij} \frac{\partial f(\zeta)}{\partial \bar{\zeta}^i} \frac{\partial g(\zeta, z)}{\partial \xi^j} d\sigma_\zeta, \quad b^{rs} = \frac{i}{2} \epsilon^{rs},$$

где $F(\zeta)$ есть любая квазианалитическая функция в области G ; при этом предполагается, что $\partial f/\partial \bar{z}^i$ существует в обобщенном смысле.

Таким образом, формула (4) решает проблему о нахождении примитивной по отношению к дифференциальному оператору $\partial/\partial \bar{z}^i$. Если кривая $\partial f/\partial \bar{z}^i$ задана на всей поверхности R и удовлетворяет соответствующим условиям, то первообразная восстанавливается по формуле (4), но интегрирование распространяется на любую компактную часть поверхности, содержащую точку z внутри себя. (О проблеме примитива относительно оператора Коши в плоских областях см. ⁽⁵⁾.)

Теорема 1 дает возможность установить принцип подобия (см. ⁽¹⁾) на произвольных поверхностях; именно, имеет место следующая теорема.

Теорема 2. *Произвольное регулярное решение f уравнения (3) ($\Phi_i \equiv 0$) на любой компактной части G_1 поверхности R может быть представлено в форме*

$$f(z) = \psi(z) \exp \omega(z),$$

где ψ — регулярная квазианалитическая в G функция, а непрерывная в G_1 функция ω имеет выражение

$$\omega(z) = - \frac{1}{\pi} \iint_G b^{ij} (A_i f + B_i \bar{f}) \frac{\partial g(\zeta, z)}{\partial \xi^j} \frac{d\sigma_\zeta}{f(\zeta)}.$$

Отсюда следует, что ряд фундаментальных свойств аналитических функций (принцип аргумента, принцип компактности и др.), обобщенных на решения системы (1) (при $\Phi_i \equiv 0$) в плоских областях И. Н. Векуа (1), имеет место также и для решений системы (1) «в целом».

При помощи той же теоремы 1 можно доказать следующую основную теорему:

Теорема 3. Для того чтобы функция f давала регулярное в G решение уравнения (3), необходимо и достаточно, чтобы она удовлетворяла следующему интегральному уравнению ($\partial/\partial \bar{z}^i = \partial/\partial \bar{z}^i$):

$$f(z) - \frac{i}{2\pi} \int_{\Gamma} f(\zeta) \frac{\partial g(\zeta, z)}{\partial \bar{\zeta}^i} d\bar{\zeta}^i - \frac{1}{\pi} \iint_G b^{ij} (A_i f + B_i \bar{f}) \frac{\partial g(\zeta, z)}{\partial \bar{\zeta}^j} d\bar{\zeta}^j + \Phi, \quad (5)$$

где функция Φ имеет выражение

$$\Phi(z) = - \frac{1}{\pi} \iint_G b^{ij} \Phi_i \frac{\partial g(\zeta, z)}{\partial \bar{\zeta}^j} d\bar{\zeta}^j.$$

Если в формуле (5) положить $A_i \equiv B_i \equiv \Phi_i \equiv 0$, то мы получим обобщенную формулу Коши для квазианалитических функций на поверхностях, отличную по виду от приведенной в заметке (3).

Теорема 4. Однородное интегральное уравнение

$$f(z) = - \frac{1}{\pi} \iint_G b^{ij} (A_i f + B_i \bar{f}) \frac{\partial g(\zeta, z)}{\partial \bar{\zeta}^j} d\bar{\zeta}^j.$$

имеет только тривиальное решение.

Применяя к уравнению (5) метод последовательных приближений, можно получить явные представления всех его регулярных решений:

$$f(z) = \Phi_1(z) + \iint_G \Gamma(\zeta, z) \Phi_1(\zeta) d\bar{\zeta}^j + \iint_G \tilde{\Gamma}(\zeta, z) \overline{\Phi_1(\zeta)} d\bar{\zeta}^j,$$

где относительные инварианты $\Gamma(\zeta, z)$, $\tilde{\Gamma}(\zeta, z)$ суть резольвенты интегрального уравнения (5) и обозначено

$$\Phi_1(z) = \Phi(z) + \frac{i}{2\pi} \int_{\Gamma} f(\zeta) \frac{\partial g(\zeta, z)}{\partial \bar{\zeta}^i} d\bar{\zeta}^i.$$

Вводя еще обозначения

$$\Omega_1(t, z) = g(t, z) + \iint_G \Gamma(\zeta, z) g(t, \zeta) d\bar{\zeta}^j, \quad \Omega_2(t, z) = - \iint_G \tilde{\Gamma}(\zeta, z) \overline{g(t, \zeta)} d\bar{\zeta}^j,$$

отсюда (если $\Phi_i \equiv 0$) легко получить, при соответствующих предположениях, следующую формулу:

$$f(\zeta) = \frac{i}{2\pi} \int_{\Gamma} f(\zeta) \frac{\partial \Omega_1(\zeta, z)}{\partial \bar{\zeta}^i} d\bar{\zeta}^i + \frac{i}{2\pi} \int_{\Gamma} \bar{f}(\zeta) \frac{\partial \Omega_2(\zeta, z)}{\partial \bar{\zeta}^i} d\bar{\zeta}^i,$$

обобщающую интегральную формулу Коши на случай решений уравнения (3) (при $\Phi_i \equiv 0$) на произвольных поверхностях. Используя еще обобщенные формулы скачка, при помощи этого представления может быть предпринята попытка решения краевых задач на поверхностях, если воспользоваться результатами для плоского случая (1).

3. В теории статического безмоментного напряженного состояния упругой оболочки проблема сводится к решению системы

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^i} (\sqrt{g} T^{ij}) + \Gamma_{rs}^i T^{rs} = F^i, \quad d_{ij} T^{ij} = F, \quad g = \det \| g_{ij} \|. \quad (6)$$

Здесь T^{ij} обозначает симметрический тензор напряжений; Γ_{rs}^i — символ Кристоффеля второго рода, вычисленные по (положительно определенному) тензору g_{ij} первой квадратической формы; d_{ij} — тензор второй квадратической формы срединной поверхности; F^i — заданный на последней контравариантный вектор; F — абсолютный инвариант. Как показано (1), в том случае, когда оболочка имеет род нуль, причем гауссова кривизна на ее положительна, система (6) приводится к эллиптической системе первого порядка на плоскости. Если же род оболочки больше нуля, введение единого параметра, как в упомянутом случае, невозможно, этому (6) нужно рассматривать «в целом».

Предположим, что на срединной поверхности R оболочки существуют три симметрических тензора $A_{|r}^{ij}$, $r = 1, 2, 3$, удовлетворяющие условиям

$$\epsilon_{ij}\epsilon_{hkl}A_{|r}^{ik}A_{|r}^{lr} \neq 0, \quad r = 1, 2, 3; \quad \epsilon_{ij}\epsilon_{sh}\epsilon_{ir}A_{|1}^{ij}A_{|2}^{rs}A_{|3}^{hl} \neq 0;$$

$$C = d_{ij}A_{|3}^{ij} \neq 0.$$

Принимая их в качестве «базиса», будем искать подлежащий определению тензор в виде линейной комбинации

$$T^{ij} = u^1 \cdot A_{|1}^{ij} + u^2 \cdot A_{|2}^{ij} + u^3 \cdot A_{|3}^{ij}.$$

Теорема 5. Первые два скаляра u^1, u^2 удовлетворяют на R системе дифференциальных уравнений первого порядка, приводящейся в области, где гауссова кривизна положительна, к эллиптической системе вида (1), если ввести обозначения:

$$\alpha_i^j = -R_{is}P^{sj}, \quad \beta_{i|r} = -R_{is}p_{|r}^s, \quad \varphi_s = R_{si}f^i,$$

$$R^{ij} = CA_{|i}^{ij} - AA_{|j}^{ij}, \quad P^{ij} = CA_{|2}^{ij} - BA_{|3}^{ij}, \quad A = d_{ij}A_{|1}^{ij}, \quad B = d_{ij}A_{|2}^{ij}$$

$$p_{|1}^i = CA_{|1,h}^{ih} - CA_{|3}^{ih} \left(\frac{A}{C} \right)_{,h} - AA_{|3,h}^{ih},$$

$$p_{|2}^i = CA_{|2,h}^{ih} - CA_{|3}^{ih} \left(\frac{B}{C} \right)_{,h} - BA_{|3,h}^{ih},$$

$$f^i = F^i - CA_{|3}^{ih} \left(\frac{F}{C} \right)_{,h} - FA_{|3,h}^{ih},$$

причем R_{is} есть тензор, определяемый системой $R_{ik}R^{kj} = \delta_i^j$ (δ_i^j — символ Кронекера), однозначно разрешимой, как можно показать, в силу сделанных предположений, а запятая перед индексом означает ковариантное дифференцирование, соответствующее метрическому тензору g_{ij} .

Таким образом, система «в тензорах» приводится к системе «в скалярах» типа (1). В силу предположений на тензоры $A_{|r}^{ij}$, по граничным значениям тензора напряжений T^{ij} однозначно определяются граничные значения скаляров u^1, u^2 , и мы приходим к граничным задачам для рассмотренных систем.

Львовский государственный университет
им. Ив. Франко

Поступило
23 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Н. Векуа, Матем. сборн., 31(73), в. 2 (1952). ² Н. К. Усманов, Инст. физики и матем. АН ЛатвССР, в. 1, II (1950). ³ И. И. Данилюк, ДАН, 1, № 1 (1955). ⁴ M. Schiffer, D. C. Spencer, Functionals of Finite Riemann Surfaces, Princeton, 1954. ⁵ И. Н. Векуа, ДАН, 89, № 5 (1953). ⁶ L. Bers, Theory of Pseudo-Analytic Functions, N. Y., 1953. ⁷ И. Н. Векуа, ДАН, 98, № 2 (1954).

В. А. ИЛЬИН

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО РАЗЛОЖИМОСТИ ФУНКЦИИ, ОБЛАДАЮЩЕЙ ОСОБЕННОСТЬЮ, В РЯД ПО СОБСТВЕННЫМ ФУНКЦИЯМ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 21 II 1956)

В предлагаемой работе доказывается разложимость функции, обладающей особенностью $1/r^\alpha$ ($0 < \alpha < 1$), а также функции, обладающей логарифмической особенностью, в ряд по собственным функциям уравнения $\Delta u + \lambda u = 0$ произвольной области g любого числа N измерений с однородным краевым условием любого из трех родов.

1. Рассмотрим ядро дробного порядка $K_{\frac{N-\alpha}{2}}(P, Q)$, имеющее по определению своим рядом Фурье билинейный ряд вида

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{u_i(P) u_i(Q)}{\lambda_i^{\frac{N-\alpha}{2}}}. \quad (1)$$

В работе ⁽¹⁾ нами доказано, что для любого α из интервала $0 < \alpha < 1$ это ядро представляется в виде

$$K_{\frac{N-\alpha}{2}}(P, Q) = \frac{1}{c_\alpha r_{PQ}^\alpha} + \chi_\alpha(P, Q), \quad (2)$$

где c_α — некоторая постоянная; $\chi_\alpha(P, Q)$ — функция, обладающая непрерывными производными сколь угодно высокого порядка. При $\alpha = 0$ указанное ядро имеет логарифмическую особенность.

Таким образом, ряд (1) является рядом Фурье для некоторой частной функции, обладающей особенностью типа $1/r^\alpha$ при $0 < \alpha < 1$ и логарифмической особенностью при $\alpha = 0$.

Прежде всего докажем, что ряд (1) сходится при суммировании в порядке возрастания собственных чисел равномерно во всякой внутренней подобласти g' , из которой удалена сколь угодно малая окрестность особой точки (т. е. при $\rho(P, Q) \geq \epsilon$, где ϵ сколь угодно мало).

Вспользуемся асимптотической формулой для собственных значений:

$$\lambda_i^{N/2} = Ci + O(\lambda_i^{(N-1)/2} \lg \lambda_i), \quad (3)$$

где C — постоянная, равная $2N\pi/V$; V — объем данной N -мерной области g .

Указанная формула установлена Курантом ⁽²⁾ для произвольной области 2 и 3 измерений и без труда может быть установлена методом Куранта для области любого числа N измерений.

Из формулы (3) путем элементарных преобразований получаем:

$$\frac{1}{\lambda_i^{(N-\alpha)/2}} - \frac{1}{C^* i^{(N-\alpha)/N}} = O\left(\frac{\lg \lambda_i}{\lambda_i^{(N+1-\alpha)/2}}\right). \quad (4)$$

Оценка (4) дает право утверждать, что для установления сходимости ряда (1) достаточно доказать сходимость ряда

$$\frac{1}{C^*} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{u_i(P) u_i(Q)}{i^{(N-\alpha)/N}}, \quad (4)$$

так как разность рядов (1) и (5) для любого $\alpha < 1$ представляет собой абсолютно и равномерно сходящийся ряд.

Замечание. Абсолютная и равномерная (в подобласти) сходимость билинейного ряда со степенью собственного числа в знаменателе, превосходящей $N/2$, установлена в работе (3). Впрочем, исходя из представления, полученного для ядер дробного порядка в работе (1), для доказательства этой сходимости достаточно записать равенство Парсеваля для функции $K_{N/4+\delta/2}(P, Q)$.

2. Докажем, что ряд (5) сходится при суммировании в порядке возрастания собственных чисел равномерно во всякой внутренней подобласти g' при $\rho(P, Q) \geq \varepsilon$.

Введем обозначение $\delta = \frac{1-\alpha}{2}$. Можно утверждать, что $\delta > 0$, так как по условию $\alpha < 1$.

При суммировании в порядке возрастания собственных чисел последовательность $\frac{1}{i^{\delta/N}}$ является монотонно убывающей, поэтому для доказательства равномерной сходимости ряда (5) в силу признака Абеля достаточно доказать, что ряд

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{u_i(P) u_i(Q)}{i^{(N-\alpha-\delta)/N}} \quad (6)$$

обладает равномерно ограниченным семейством частных сумм (во всякой внутренней подобласти g' при $\rho(P, Q) \geq \varepsilon$).

Для оценки частной суммы ряда (6) будем пользоваться известной асимптотической формулой для собственных функций, установленной в наиболее общем виде Б. М. Левитаном (4). Из этой формулы следует, что при $\rho(P, Q) \geq \varepsilon$ во всякой внутренней подобласти имеет место оценка

$$\sum_{\sqrt{\lambda_i} \leq \sqrt{\lambda_n}} u_i(P) u_i(Q) = O(\lambda_n^{(N-1)/2}) = O(n^{(N-1)/N}). \quad (7)$$

Применим для оценки частной суммы ряда (6) преобразование Абеля:

$$S_p = \sum_{i=1}^p v_i w_i = \sum_{k=1}^{p-1} \left(\sum_{i=1}^k v_i \right) (w_k - w_{k+1}) + w_p \sum_{i=1}^p v_i. \quad (8)$$

Мы полагаем

$$v_i = u_i(P) u_i(Q), \quad w_i = \frac{1}{i^{(N-\alpha-\delta)/N}}.$$

При этом, исходя из оценки (8), получаем

$$\sum_{i=1}^k v_i = O(k^{(N-1)/N}). \quad (9)$$

Элементарным образом оценивается разность

$$w_k - w_{k+1} = \frac{\left(1 + \frac{1}{k}\right)^{(N-\alpha-\delta)/N} - 1}{(k+1)^{(N-\alpha-\delta)/N}} = O\left(\frac{1}{k^{1+(N-\alpha-\delta)/N}}\right). \quad (10)$$

Подставляя оценки (9) и (10) в тождество (8), получим:

$$S_p = \sum_{k=1}^{p-1} O\left(\frac{1}{k^{1+\delta/N}}\right) + O\left(\frac{1}{p^{\delta/N}}\right).$$

Принимая во внимание сходимость числового ряда

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{1+\delta/N}},$$

убеждаемся в том, что для любого номера p частная сумма ряда (6) S_p ограничена одной и той же постоянной. Тем самым окончательно доказана равномерная сходимость ряда (5), а следовательно, и ряда (1).

3. Докажем теперь, что ряд (1) сходится (равномерно в подобласти g' при $\rho(P, Q) \geq \varepsilon$) именно к функции $K_{(N-\alpha)/2}(P, Q)$.

Допустим, что ряд (1) сходится к некоторой функции $f(P, Q)$. В силу равномерности сходимости эта функция обязана быть непрерывной в подобласти g' при $\rho(P, Q) \geq \varepsilon$.

Так как все коэффициенты Фурье разности $f(P, Q) - K_{(N-\alpha)/2}(P, Q)$ тождественно равны нулю, то, в силу полноты системы собственных функций, имеет место равенство

$$\iint_g [f(P, Q) - K_{(N-\alpha)/2}(P, Q)]^2 dQ = 0.$$

А отсюда следует, что в той области, в которой подинтегральная функция непрерывна (т. е. в подобласти g' при $\rho(P, Q) \geq \varepsilon$), справедливо тождество $f(P, Q) \equiv K_{(N-\alpha)/2}(P, Q)$.

4. Выше мы доказали разложимость частной функции, обладающей особенностью типа $1/r^\alpha$ ($0 < \alpha < 1$) или логарифмической особенностью. Отсюда вытекает разложимость произвольной функции, обладающей в одной точке указанной особенностью и удовлетворяющей всюду, кроме этой точки, обычным условиям разложимости. (Действительно, разность последней функции и частной функции, рассмотренной выше, будет удовлетворять обычным условиям разложимости.)

Таким образом, нами доказана следующая теорема:

Всякая функция N переменных, обладающая в некоторой внутренней точке области g особенностью типа $1/r^\alpha$ ($0 < \alpha < 1$) или логарифмической особенностью и удовлетворяющая всюду, кроме этой точки, обычным условиям разложимости, может быть разложена в ряд по собственным функциям области g , причем указанный ряд сходится при суммировании в порядке возрастания собственных чисел равномерно во всякой внутренней подобласти g' , из которой удалена сколь угодно малая окрестность особой точки.

Замечание. Сходимость рассматриваемых рядов является, вообще говоря, условной. Действительно, в работе (5) доказывается, что для слупая, когда область g является N -мерным прямоугольным параллелепипедом, билинейный ряд (1) при $\alpha \geq 0$ не сходится абсолютно ни в одной из внутренних точек P и Q этого параллелепипеда. Ввиду этого весьма существенно указывать порядок, в котором производится суммирование.

5. Отметим интересный частный случай. Предположим, что $\alpha = 0$ и рассмотрим произвольную двумерную область ($N = 2$). При этом мы получим следующее представление для функции Грина уравнения Лапласа:

$$K_1(P, Q) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{u_i(P) u_i(Q)}{\lambda_i} \quad (P \neq Q). \quad (11)$$

Формула (11) заменяет известную теорему Мерсера, которая в этом случае перестает действовать вследствие наличия особенности у функции Грина.

В заключение отметим, что указанным выше методом можно обосновать разложимость функции, имеющей особенность более общего типа:

$$[r_{PQ}^{n+\alpha}]^{(n+1)} \quad (0 < \alpha < 1).$$

Здесь символ $(n+1)$ обозначает $(n+1)$ -кратное дифференцирование по произвольным направлениям.

Автор приносит глубокую благодарность проф. А. Н. Тихонову.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Ильин, ДАН, 105, № 1 (1955). ² Р. Курант, Д. Гильберт, Мем. ду математической физики, 1, 1951, стр. 376. ³ В. А. Ильин, ДАН, 74, № 4 (1950).
⁴ Б. М. Левитан, Матем. сборн., 35 (77), № 2 (1954). ⁵ В. А. Ильин, ДАН, 74, № 3 (1950).

Член-корреспондент АН СССР С. Н. МЕРГЕЛЯН

ОБ АППРОКСИМАЦИОННОЙ ЗАДАЧЕ С. Н. БЕРНШТЕЙНА

п^о 1. С. Н. Бернштейн ⁽¹⁾ поставил задачу об определении условий на функцию $h(x)$, $-\infty < x < \infty$, для того, чтобы любая непрерывная функция $f(x)$ с условием

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} h(x) f(x) = 0 \quad (1)$$

допускала аппроксимацию многочленами с весом $h(x)$:

$$h(x) |f(x) - P(x)| < \varepsilon, \quad -\infty < x < \infty. \quad (2)$$

Этой задаче посвящен большой цикл работ, в которых она исследовалась и решалась при тех или иных дополнительных ограничениях на $h(x)$.

В настоящей заметке приводится решение аппроксимационной задачи С. Н. Бернштейна для произвольной функции $h(x)$ как в случае действительной оси, так и на любом замкнутом, нигде не плотном множестве на плоскости z .

п^о 2. Введем ряд обозначений. Пусть $h(x)$ — произвольная измеримая функция, $0 \leq h(x) \leq 1$; E_h — множество точек, в которых $h(x) > 0$; C_h — класс непрерывных на оси функций с условием (1); H — совокупность тех функций $h(x)$, относительно которых система полиномов полна в смысле (2) в классе C_h .

Пусть \mathfrak{M}_h означает совокупность полиномов с условием

$$h(x) |P(x)| \leq 1, \quad -\infty < x < \infty.$$

Обозначим

$$M_h(z) = \sup |P(z)|$$

в классе \mathfrak{M}_h .

п^о 3. В заметке ⁽²⁾ содержится критерий полноты, согласно которому для полноты необходимо и достаточно, чтобы

$$M_{\frac{h}{1+|z|}}(z) = \infty, \quad \operatorname{Im} z \neq 0.$$

Следствием этого результата является следующий интегральный критерий полноты:

Для полноты системы полиномов необходимо и достаточно, чтобы

$$\sup \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln |P(x)|}{1+x^2} dx = \infty;$$

верхняя грань берется в классе многочленов из $\mathfrak{M}_{\frac{h}{1+|x|}}$.

В частности, расходимость интеграла ⁽³⁻⁵⁾

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln h(x)}{1+x^2} dx$$

есть условие, необходимое для того, чтобы $h(x) \in H$. То, что это условие не является, однако, достаточным для полноты, впервые было обнаружено С. Н. Бернштейном (6).

Последующие исследования выявили трудности, встречающиеся при выводе интегральных необходимых и достаточных критериев полноты непосредственно в терминах $h(x)$. Эти трудности объясняются тем, что для произвольной случайно заданной функции $h(x)$ не все ее значения существенны в задаче о полноте и влияют на весовые свойства $h(x)$. Значения $h(x)$ в отдельных частях оси могут быть изменены без того, чтобы нарушить полноту. Некоторый произвол в значениях $h(x)$ обусловлен как непрерывностью класса аппроксимирующих функций, так и их аналитичностью и правильностью поведения вблизи бесконечно удаленной точки.

Таким образом, естественно приходим к потребности в предварительной регуляризации веса $h(x)$ в соответствии с требованиями рассматриваемой задачи и формулировки решения в терминах регуляризованного веса.

Такой подход имел место и прежде в ряде работ, где вместо $h(x)$ рассматривалась наименьшая мажоранта $\tilde{h}(x)$ в классе N нормально убывающих функций. Введение этой функции, которую мы обозначим $\tilde{h}(x)$, оправдывается тем, что расходимость интеграла

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln \tilde{h}(x)}{1+x^2} dx \quad (3)$$

влечет полноту с весом $h(x)$. Однако полного решения проблемы на этом пути не было получено; так, Карлесон (7) показал, что существуют $h(x) \in H$, для которых интеграл (3) сходится.

п° 4. Мы укажем другой, более естественный, процесс регуляризации, позволяющий дать решение вопроса о полноте для любой $h(x)$. Пусть

$$h^*(x) = (1 + |x|) \left[M_{\frac{h}{1+|x|}}(x) \right]^{-1}.$$

Функция $\frac{1+|x|}{h^*(x)}$ является истинной или достижимой мажорантой класса $\mathfrak{M}_{\frac{h}{1+|x|}}$.

Процесс построения $h^*(x)$ схож с построением $\tilde{h}(x)$: в том и другом случае рассматриваются в равной мере обозримые классы функций — полиномы и логарифмически вогнутые функции, соответственно.

Теорема 1. Для полноты системы полиномов с весом $h(x)$ необходимо и достаточно, чтобы интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln h^*(x)}{1+x^2} dx \quad (4)$$

расходился.

Замечание. В формулировке этого предложения вместо (4) можно рассматривать интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sup \ln |P(x)|}{1+x^2} dx,$$

где верхняя грань берется в классе $\mathfrak{M}_{\frac{h}{1+|x|}}$.

Таким образом, в вопросе о полноте все зависит от того, каковы наибольшие возможные фактически достижимые значения полинома $P(x)$ с условием

$$h(x) | P(x) | \leq 1 + |x|, \quad -\infty < x < \infty.$$

п° 5. Следующее предложение дает критерий полноты в иных терминах.

Теорема 2. Для полноты системы полиномов необходимо и достаточно, чтобы для любых $R > 0$, $N > 0$ существовал полином с условиями:

$$h(x) | P(x) | \leq 1 + |x|, \quad -\infty < x < \infty,$$

$$\max_{-R \leq x \leq R} |P'(x)| > N.$$

п° 6. Теорема 3. Если $h(x) \notin H$, то те функции $f(x)$, которые можно приблизить в смысле (2), обязаны совпадать на множестве E_h с целыми функциями не выше первого порядка минимального типа.

Эта теорема следует из того, что если в какой-либо точке z_0 , $\text{Im } z_0 \neq 0$, $M_h(z_0) < \infty$, то существует функция $\varepsilon(r) \rightarrow 0$, $r \rightarrow \infty$, такая, что

$$M_h(z) < A e^{r\varepsilon(r)}, \quad r = |z|.$$

Если $h(x) \in H$, $(1 + |x|) h(x) \notin H$, то

$$\frac{|P'(z)|}{1 + |P(z)|} < B e^{r\delta(r)}, \quad r = |z|, \quad \delta(r) \rightarrow 0 \text{ при } r \rightarrow \infty$$

для любого полинома из класса $\mathfrak{M}_{\frac{h}{1+|x|}}$.

п° 7. Теорема 4. Пусть $n(r)$ — число тех точек E_h , для которых $|x| < r$.
Если

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{n(r)}{r} > 0, \quad (5)$$

то при любом $s > 0$ функции $h(x)$ и $(1 + |x|)^s h(x)$ одновременно принадлежат или не принадлежат H .

В то же время известно (8), что если ничем не ограничивать множество E_h , то произвольно медленно растущий к $+\infty$ множитель может нарушить полноту.

Теорема 5. Если выполнено (5) и $h(x) \in H$, то система всех полиномов, не содержащих любого конечного и фиксированного множества положительных степеней x , полна в классе C_h .

Можно, однако, показать, что без дополнительных ограничений на E_h удаление из $\{x^n\}$ одной какой-либо положительной степени x может привести к неполноте с весом $h(x)$, несмотря на то, что $h(x) \in H$.

п° 8. Пусть $f(x)$ непрерывна на оси $-\infty < x < \infty$ и обращается в нуль на бесконечности,

$$\omega_f(\delta) = \sup |f(x_1) - f(x_2)|$$

по всем x_1, x_2 с условием $|x_1 - x_2| \leq \delta(1 + |x_1|)(1 + |x_2|)$. Пусть p_n — верхняя грань значений полиномов из $\mathfrak{M}_{\frac{h}{1+|x|}}$ степени $\leq n$ в фиксированной точке a вне действительной оси.

Теорема 6. Для любого $n > 0$ найдется полином $P_n(x)$ степени n такой, что

$$h(x) | f(x) - P_n(x) | < C \omega_f\left(\frac{1}{\ln p_n}\right);$$

$C > 0$ не зависит от n .

п °9. Предыдущие определения переносятся очевидным образом с действительной оси на любое замкнутое и нигде не плотное множество F .

Теорема 7. Для полноты с весом $h(z)$ на F необходимо и достаточно, чтобы в каждой из областей, дополнительных к F ,

$$M_{\frac{h}{1+|t|}}(z) = \infty.$$

Институт математики
Академии наук АрмССР и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. Бернштейн, Bull. Math. de France, 52, 399 (1924). ² С. Н. Мергелян, ДАН, 97, № 4, 597 (1954). ³ Н. И. Ахиезер, К. И. Бабенко, ДАН, 57, № 4, 315 (1947). ⁴ Т. Hall, 9-me congr. des Math. Scand., 1939. ⁵ А. Л. Шагинян, Сообщ. Инст. матем. и мех. АН АрмССР, в. 1 (1947). ⁶ С. Н. Бернштейн, ДАН, 88, № 4, 589 (1953). ⁷ L. Carleson, Proc. Am. Math. Soc., 2, No. 6 (1951). ⁸ С. Н. Мергелян, Докл. АН АрмССР, 20, № 4, 113 (1955).

А. А. МУЧНИК

ОБ ОТДЕЛИМОСТИ РЕКУРСИВНО-ПЕРЕЧИСЛИМЫХ МНОЖЕСТВ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 27 II 1956)

1. Вводные замечания. Рекурсивно-перечислимые подмножества натурального ряда обнаруживают далеко идущую аналогию с A -множествами. Вместе с тем для первых удастся решить ряд проблем, аналоги которых в теории A -множеств представляют принципиальные трудности для решения.

В этой заметке излагается результат решения одной из таких проблем, предложенной П. С. Новиковым, и рассмотрен ряд вопросов, связанных с рекурсивной отделимостью.

Условимся о сокращениях: рекурсивное множество — р. множество; рекурсивно-перечислимое множество — р. п. множество; дополнение к р. п. множеству — р. д. множество; рекурсивная (не) отделимость — р. (не) отделимость. Натуральный ряд обозначаем через N (с индексом или без него).

II. Универсальность р. п. множеств. Понятие плоского универсального р. п. множества распространяется на линейные р. п. множества. Линейное р. п. множество $E \subseteq N$ называется универсальным, если для всякого р. п. множества $H \subseteq N_1$ существует взаимно-однозначное вычислимое отображение φ натурального ряда N_1 в N , при котором $\varphi(H) = E \cap \varphi(N_1)$.

Если отображение φ удовлетворяет еще условию: $\varphi(N_1)$ — р. множество, то множество E назовем рекурсивно универсальным*.

Пост⁽¹⁾ построил простое р. п. множество, дополнение к которому бесконечно, но не содержит бесконечного р. множества (аналогичное утверждение для A -множеств непротиворечиво, как доказал П. С. Новиков⁽²⁾). П. С. Новиков, а затем Б. А. Трахтенброт⁽⁴⁾ построили примеры р. неотделимых р. п. множеств, которые оказались универсальными и эффективно неотделимыми⁽⁵⁾.

III. Сильная неотделимость. Существуют ли неуниверсальные р. неотделимые р. п. множества (проблема Новикова)? Существуют ли р. неотделимые множества, не являющиеся эффективно неотделимыми (проблема 1 Успенского⁽⁶⁾)? Утвердительный ответ на эти вопросы дает теорема 1. Ее доказательству предположим лемму, предварительно введя следующее определение.

Назовем сильно неотделимыми р. п. множества E_1 и E_2 , удовлетворяющие следующим условиям: 1) $E_1 \cap E_2 = \emptyset$; 2) если M — произвольное р. п. множество, то из бесконечности $M \setminus E_1$ следует $M \cap E_2 \neq \emptyset$, а из бесконечности $M \setminus E_2$ следует $M \cap E_1 \neq \emptyset$; 3) $N \setminus (E_1 \cup E_2)$ — бесконечное множество.

Лемма. Сильно неотделимые множества неуниверсальны, р. неотделимы, но не являются эффективно неотделимыми.

* Майхил⁽⁶⁾ доказал, что всякое универсальное (и даже креативное) множество рекурсивно универсально.

Неуниверсальность и E_1 и E_2 следует из того, что для простого множества H не существует требуемого отображения φ . Последнее утверждение леммы вытекает из того, что $E_1 \cup E_2$ — простое множество. Как показал В. А. Успенский, уже отсюда следует неуниверсальность E_1 и E_2 (ибо они не креативны).

Теорема 1 (основная). *Существуют сильно неотделимые множества.*

Укажем способ их построения. Oxy или N^2 — множество пар натуральных чисел (x, y) .

Пусть $E \subset Oxy$ — плоское универсальное р. п. множество для линейных, а $x(t)$ и $y(t)$ — разнзначные общерекурсивные функции, образ которых есть E . Определим последовательности чисел $\{t_n^{(1)}\}$ и $\{t_n^{(2)}\}$:

$$t_1^{(1)} = \mu t [y(t) > 3x(t)],$$

$$t_1^{(2)} = \mu t [y(t) > 3x(t) \& y(t) \neq y(t_1^{(1)})].$$

Пусть определены числа $t_1^{(1)}, t_2^{(1)}, \dots, t_n^{(1)}; t_1^{(2)}, t_2^{(2)}, \dots, t_n^{(2)}$. Положим

$$t_{n+1}^{(1)} = \mu t [y(t) > 3x(t) \& y(t) \neq y(t_j^{(2)}) \& x(t) \neq x(t_i^{(1)})];$$

$$i, j = 1, 2, \dots, n;$$

$$t_{n+1}^{(2)} = \mu t [y(t) > 3x(t) \& y(t) \neq y(t_i^{(1)}) \& x(t) \neq x(t_j^{(2)})];$$

$$i = 1, 2, \dots, n+1; \quad j = 1, 2, \dots, n;$$

$$E_1 = \{y(t_n^{(1)})\}; \quad E_2 = \{y(t_n^{(2)})\}; \quad n = 1, 2, 3, \dots;$$

E_1 и E_2 — сильно неотделимые множества.

Следствие. *Существует неполное исчисление, не являющееся эффективно неполным⁽⁵⁾.*

Теорема 2. *Существует бесконечное р. п. множество номеров* неуниверсальных попарно непересекающихся р. неотделимых р. п. множеств, не являющихся эффективно-неотделимыми попарно.*

Теорема 3. *Всякое простое, но не гиперпростое множество H представимо в виде $H_1 \cup H_2$, где H_1 и H_2 — непересекающиеся р. неотделимые р. п. множества.*

Теорема 4. *Существуют р. п. множества E_1 и E_2 со следующими свойствами: 1) $E_1 \cap E_2 = \emptyset$; 2) для всякой вычислимой последовательности M попарно непересекающихся кортежей из бесконечности множества тех кортежей из M , которые содержатся в $N \setminus E_1$, следует, что некоторый кортеж из M содержится в E_2 ; 2') это свойство остается верным, если E_1 и E_2 поменять местами; 3) $N \setminus (E_1 \cup E_2)$ — бесконечное множество.*

Очевидно, что E_1 и E_2 — сильно неотделимые множества.

Проблемы.

1. Представимо ли гиперпростое множество H в виде $H_1 \cup H_2$, где $H_1 \cap H_2 = \emptyset$, а H_1 и H_2 — р. неотделимые р. п. множества?

2. Представимо ли всякое р. п. множество E , не являющееся р. множеством, в виде $E_1 \cup E_2$, где $E_1 \cap E_2 = \emptyset$; E_1 и E_2 — р. п. не р. множества? р. неотделимые р. п. множества?

* О номере р. п. множества см. (5).

IV. Простые множества и множества пары. Назовем p . п. множество H простым в p . п. множестве E ($H \subset E$), когда скоро $E \setminus H$ — бесконечное множество, не содержащее бесконечного p . подмножества.

Теорема 5. Если E_1 и E_2 — p . неотделимые p . п. множества и H — множество, простое в E_1 , то H p . неотделимо от E_2 .

Назовем p . п. множество E_1 множеством пары, если существует такое p . п. множество E_2 , что $E_1 \cap E_2 = \emptyset$, и E_1 и E_2 сильно неотделимы. Образ множества пары при взаимно-однозначном вычислимом отображении N на p . п. множество E будем называть множеством пары в E .

Теорема 6. Множество пары — не простое ни в каком p . п. множестве.

Теорема 7. Множество, простое в множестве пары, не универсально (ибо оно не креативное множество).

Теорема 8. Множество пары в простом множестве не креативно. Остаются нерешенными следующие проблемы:

1. Существует ли p . п. множество, не являющееся ни простым, ни множеством пары ни в каком p . п. множестве?

2. Может ли быть не универсальным p . п. множество, простое в универсальном?

3. Может ли быть универсальное p . п. множество простым в не универсальном?

V. Гомоморфизм и изоморфизм. Исследование условий, при которых для данного p . п. множества существует p . п. множество, p . неотделимое от него, приводит к понятию гомоморфизма p . п. множеств. Скажем, что p . п. множество $E \subset N^k$ гомоморфно p . п. множеству $H \subset N^l$, если существует вычислимое отображение φ пространства N^k на N^l , при котором

$$\varphi(E) = H; \quad \varphi(N^k \setminus E) = N^l \setminus H.$$

Если потребуем еще взаимной однозначности φ , то получим определение изоморфизма множеств E и H .

Простое множество, очевидно, p . отделимо от всякого непересекающегося с ним p . п. множества, ибо последнее конечно.

Теорема 9. p . п. множество, гомоморфное простому множеству, p . отделимо от всякого непересекающегося с ним p . п. множества.

Следствие 1 (Пост). Универсальное p . п. множество не гомоморфно простому.

Следствие 2. Множество пары не гомоморфно простому.

Следствие 3. Универсальное множество не гомоморфно множеству пары.

Проблемы.

1. Выяснить вопрос о гомоморфизме и изоморфизме универсальных p . п. множеств**, простых множеств, множеств пары.

2. Будет ли гомоморфно простому p . п. множество, p . отделимое от всякого p . п. множества, не пересекающегося с ним?

VI. K -отделимость. Пусть K — некоторое кольцо*** множеств в некотором пространстве M . Назовем множества E_1 и E_2 в M K -отделимыми, если существуют множества G_1 и $G_2 \in K$ такие, что $E_1 \subset G_1$, $E_2 \subset G_2$, $G_1 \cup G_2 = M$, $G_1 \cap G_2 = E_1 \cap E_2$.

* N^k — совокупность k -мерных векторов с натуральными компонентами.

** Из результата Майхила в недавно опубликованной работе об изоморфизме креативных множеств⁽⁶⁾ следует изоморфизм универсальных множеств.

*** Кольцом называется совокупность множеств, замкнутая относительно операций конечного или счетного суммирования и пересечения.

Если K — кольцо $A_n(CA_n)$ -множеств, то скажем, что E_1 и E_2 $A_n(CA_n)$ -отделимы. Когда пересечение E_1 с E_2 пусто, то A - или CA -отделимость означает B -отделимость множеств E_1 и E_2 .

Если K — кольцо р. п. множеств, то назовем E_1 и E_2 рекурсивно перечислимо (р. п.) отделимыми множествами.

Известно, что два A -множества A -отделимы, два CA_2 -множества CA_2 -отделимы. Если K — кольцо дополнений к рекурсивно-проективным множествам класса n , то известно, что два любых множества из K K -отделимы.

Теорема 10. Существуют два простых р. п. неотделимых р. п. множества (в то время как простое множество р. отделимо от всякого непересекающегося с ним р. п. множества).

Проблема. Для всякого ли р. п., не р. множества существует р. п. множество, р. п. неотделимое от него?

В заключение выражаю благодарность П. С. Новикову, предложившему мне тему этой статьи, и В. А. Успенскому за советы и внимание к моей работе.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
20 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. L. Post, Bull. Am. Math. Soc., 50, 284 (1944). ² П. С. Новиков, Тр. Матем. инст. им. Стеклова АН СССР, 38 (1951). ³ J. C. E. Dekker, Proc. Am. Math. Soc., 4, No. 3, 495 (1953). ⁴ Б. А. Трахтенброт, ДАН, 88, № 6, 953 (1953). ⁵ В. А. Успенский, ДАН, 91, № 4, 737 (1953). ⁶ J. Myhill, Zs. f. math. Logik, 1, H. 2, 97 (1955).

С. М. НИКОЛЬСКИЙ

К ЗАДАЧЕ ДИРИХЛЕ ДЛЯ ОБЛАСТЕЙ С УГЛАМИ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 13 I 1956)

Пусть G — область в n -мерном пространстве, $1 \leq p \leq \infty$, $r = \bar{r} + \alpha$, где \bar{r} — целое и $0 < \alpha < 1$. Функция f принадлежит к классу $H_p^{(r)}(G)$, если она определена и интегрируема в p -й степени на G вместе со своими несмешанными частными производными $\partial^k f / \partial x_i^k = \psi_i^{(k)}$ до порядка \bar{r} включительно ($k = 0, 1, \dots, \bar{r}$; $i = 1, \dots, n$) и если

$$\|\psi_i^{(\bar{r})}(\bar{Q} + \bar{h}_i) - \psi_i^{(\bar{r})}(Q)\|_{L_p(G')} \leq M |\bar{h}_i|^\alpha \quad (1)$$

для всех $G' \subset G$ и векторов \bar{h}_i , сдвигающих G' в направлении оси x_i в пределах G и для не зависящей от G' константы M .

Мы считаем

$$\|\varphi\|_{L_p(G)} = \left(\int_G |\varphi|^p dG \right)^{1/p}.$$

Положим

$$\|f\|_{L_p^{(r)}(G)} = \sqrt{\|f\|_{L_p(G)}^2 + M^2},$$

где M (не зависящая от \bar{h}_i) — наименьшая константа, для которой имеет место (1).

Пусть G есть двумерная область, ограниченная кусочно-гладким контуром Γ длины κ с углами ω , удовлетворяющими неравенствам $0 < \omega < 2\pi$. Определенная на Γ функция $\varphi(s)$ от длины дуги s принадлежит к классу $H_p^{(r)}(\Gamma)$ периодических периода κ функций, если она и ее производные до порядка \bar{r} интегрируемы на периоде и выполняется неравенство

$$\|\varphi^{(\bar{r})}(s+h) - \varphi^{(\bar{r})}(s)\|_{L_p(\Gamma)} \leq M |h|^\alpha \quad (0 < \alpha < 1). \quad (2)$$

Мы доказываем следующие теоремы.

Теорема 1. Если $0 < r - 1/p < 1$ и функция $f \in H_p^{(r)}(R_2)$, где R_2 есть вся двумерная плоскость, то функция

$$\varphi(s) = f|_\Gamma \quad (3)$$

принадлежит к $H_p^{(r-1/p)}(\Gamma)$, причем $\|\varphi\|_{L_p(\Gamma)}^{(r-1/p)} \leq c \|f\|_{L_p(G)}^{(r)}$.

Теорема 2. Если $0 < r - 1/p < 1$, $r - 2/p \neq 0$ и функция $\varphi \in H_p^{(r-1/p)}(\Gamma)$, то возможно определить на R_2 функцию $f(x, y) \in H_p^{(r)}(R_2)$ такую, что выполняется (3).

Равенство (3) надо понимать в том смысле, что $f|_{S_h}$ стремится к $\varphi = f|_S$ при $h \rightarrow 0$ в метрике L_p , каков бы ни был гладкий кусок S гра-

ниции Γ , концы которого не совпадают с вершинами Γ , где S_h — дуга, отстоящая от S на расстояние h .

Мы видим, что при $0 < r - 1/p < 1$ теоремы 1 и 2 для кусочно-гладкого контура Γ не отличаются от соответствующих теорем для гладкого контура ((²), §§ 5, 12 и 6.1). При $r - 1/p > 1$ это, конечно, не так.

Ниже мы приведем соответствующие результаты только в случае гармонической функции, определенной на прямоугольнике Δ (мы считаем $G = \Delta$, в метрике L_2).

Теорема 3. Пусть r и $r - 1/2$ нецелые положительные числа и гармоническая функция $u \in H_2^{(r)}(\Delta)$. Тогда функция $\varphi(s) = u|_{\Gamma}$ удовлетворяет следующим условиям:

1) $\varphi \in H_2^{(r-1/2)}([s_k, s_{k+1}])$, где $\dots, s_{-1}, s_0, s_1, \dots$ — значения s , соответствующие угловым точкам Γ ($s_{k+4} = s_k + \kappa$, κ — длина Γ) и $\|\varphi\|_{L_2([s_k, s_{k+1}])}^{(r-1/p)} < c \|u\|_{L_2(\Delta)}^{(r)}$.

2) $\varphi^{(2l)}(s_k + 0) - (-1)^l \varphi^{(2l)}(s_k - 0) = 0$ для всех $l = 0, 1, 2, \dots$, для которых $2l < \bar{\rho}$, где $r - 1/2 = \rho = \bar{\rho} + \beta$, $\bar{\rho}$ целое и $0 \leq \beta < 1$.

3) Если $\bar{\rho} = 2l_*$ четное, то дополнительно выполняется неравенство

$$\left(\int_0^h |\varphi^{(2l_*)}(s_k + u) - (-1)^{l_*} \varphi^{(2l_*)}(s_k - u)|^2 du \right)^{1/2} \leq c \|u\|_{L_2(\Delta)}^{(r)} |h|^\beta,$$

где c зависит только от Δ .

Наоборот, если определенная на Γ функция φ удовлетворяет условиям 1), 2) и 3), где в 3) вместо $c \|u\|_{L_2(\Delta)}^{(r)}$ надо поставить данную константу M , то соответствующая ей решающая задачу Дирихле гармоническая функция $u \in H_2^{(r)}(\Delta)$ и

$$\|u\|_{L_2(\Delta)}^{(r)} < c \left(M + \sum_1^4 \|\varphi\|_{L_2(s_k, s_{k+1})}^{(r-1/2)} \right).$$

Сделаем следующее замечание. При приближенном решении задачи Дирихле для обеспечения хорошей сходимости приближенного метода важно, чтобы класс $H_p^{(r)}(\Delta)$, к которому должна принадлежать искомая гармоническая функция, характеризовался возможно большим числом r . Например, чтобы обеспечить для обычного конечноразностного метода с шагом h ((¹) гл. IV, 2,3) сходимость порядка $O(h^2)$, нужно ((²) § 36; (³), гл. 3, § 36), чтобы гармоническая функция имела ограниченные четвертые производные на Δ , что заведомо будет иметь место, если $u \in H_2^{(4+1/2+\varepsilon)}(\Delta)$, $\varepsilon > 0$.

При применении метода Фурье соответствующие ряды не имеют практического значения, если они медленно сходятся; между тем, они быстро сходятся, если r достаточно велико.

Из теоремы 3 видно, что если граничная функция $\varphi(s)$ будет даже аналитической на каждом из гладких кусков Γ , то этого еще недостаточно для того, чтобы соответствующая гармоническая функция u была хорошей поблизости от углов. Важно, чтобы для достаточно большого числа первых натуральных чисел l в угловых точках выполнялись равенства (4), налагающие ограничения на четные производные от φ . Что касается нечетных производных, то любые их разрывы в угловых точках не влияют на интересующее нас свойство.

Из сказанного вытекает следующая возможность улучшения решения задачи Дирихле. Заранее тем или иным способом вычисляем с нужной точностью стандартные для данной области Δ гармонические функции

$u_{k_0 l_0}$ ($2l_0 \leq \bar{\rho}$) такие, что для граничных функций $\varphi_{k_0 l_0} = u_{k_0 l_0}|_{\Gamma}$ выполняются условие 1) и равенства (4) для всех s_k и $2l \leq \bar{\rho}$, кроме одной пары $k = k_0$, $l = l_0$, для которой

$$\varphi_{k_0 l_0}^{(l_0)}(s_{k_0} + 0) - (-1)^{2l_0} \varphi(s_{k_0} - 0) = 1.$$

Тогда, если задана граничная функция $\varphi(s)$, удовлетворяющая условию 1) теоремы 3, то для всех пар k_0, l_0 ($2l_0 \leq \bar{\rho}$), для которых не выполняется (4), предварительно из $\varphi(s)$ вычитаем умноженные на соответствующие постоянные функции φ_{k_0, l_0} так, чтобы это привело к граничной функции, удовлетворяющей всем условиям 1), 2) и 3) теоремы 3.

Отметим, что методы, которые были разработаны для доказательств теорем 1—3, не связаны с теорией аналитических функций и могут быть перенесены на n -мерный случай.

Математический институт
им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
40 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Колац, Численные методы решения дифференциальных уравнений ИЛ, 1953.
² С. М. Никольский, Матем. сборн., 33(75): 2, 261 (1953). ³ И. Г. Петровский, Лекции об уравнениях с частными производными, 1950.

П. К. СУЕТИН

О ПРЕДСТАВЛЕНИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ РЯДАМИ ПО ОРТОГОНАЛЬНЫМ МНОГОЧЛЕНАМ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 22 II 1956)

Пусть $\{P_n(z)\}$ есть система многочленов, ортонормированная с весом $n(z)$ по границе Γ некоторой ограниченной области G , а E_1 есть совокупность аналитических в области G функций, представимых через угловые граничные значения интегралом Коши.

Теорема 1. Если положительная функция $n(z)$ дифференцируема p раз и p -я производная $n^{(p)}(z)$ удовлетворяет условию Липшица порядка $\alpha < 1$, а Γ есть правильная аналитическая кривая, то всякая функция $f(z)$, у которой p -я примитивная $f_p(z)$ принадлежит классу E_1 , разлагается в ряд по ортогональным многочленам $\{P_n(z)\}$, сходящийся равномерно внутри G .

Доказательство. Фиксируем произвольную точку $z_0 \in G$, и пусть функция $w = \varphi(z)$ отображает область G на единичный круг при условии $\varphi(z_0) = 0$ и $\varphi'(z_0) = 0$, а $z = \psi(w)$ есть обратная функция. Функция $\Delta_i(z)$, определяемая формулой

$$\Delta_i[\psi(w)] = \exp \frac{1}{4\pi i} \int_{|t|=1} \ln n[\psi(t)] \frac{t+w}{t-w} \frac{dt}{t} \quad (1)$$

является аналитической в области G , непрерывной в замкнутой области \bar{G} , причем ее граничные значения удовлетворяют условию $|\Delta_i(z)|^2 = n(z)$. Разбивая правую часть (1) на сумму двух интегралов типа Коши и интегрируя по частям p раз, как и в работе (3), найдем, что функция $\Delta_i(z)$ дифференцируема p раз в замкнутой области \bar{G} и ее p -я производная удовлетворяет условию Липшица порядка α . Если γ_r есть прообраз окружности $|w| = r < 1$ при отображении $w = \varphi(z)$, то имеем

$$\begin{aligned} f(z_0) &= \frac{\sqrt{\varphi'(z_0)}}{\Delta_i(z_0)} \frac{1}{2\pi} \int_{\gamma_r} f(z) \frac{\sqrt{\varphi'(z)}}{\Delta_i(z)} |\Delta_i(z)|^2 |dz| = \\ &= \frac{\sqrt{\varphi'(z_0)}}{\Delta_i(z_0)} \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma_r} f(z) \left[\frac{\Delta_i(z)}{\sqrt{\varphi'(z)}} \frac{\varphi'(z)}{\varphi(z)} \right] dz. \end{aligned}$$

Интегрируя по частям p раз, получим

$$f(z_0) = \frac{\sqrt{\varphi'(z_0)}}{\Delta_i(z_0)} \frac{(-1)^p}{2\pi i} \int_{\gamma_r} f_p(z) \left[\frac{\Delta_i(z)}{\sqrt{\varphi'(z)}} \frac{\varphi'(z)}{\varphi(z)} \right]^{(p)} dz.$$

Так как $f_p(z) \in E_1$ и второй сомножитель под знаком интеграла есть функция, непрерывная в замкнутой области \bar{G} , то последний интеграл

можно взять по линии Γ , и, вводя обозначение $in(z) |dz| = \lambda(z) dz$, найдем для функции $f(z)$ интегральное представление

$$f(z_0) = \frac{(-1)^p}{2\pi i} \int_{\Gamma} f_p(z) \left[\frac{V_{\Phi'}(z_0)}{\Delta_i(z_0)} \frac{V_{\overline{\Phi'}(z)}}{\Delta_i(z)} \lambda(z) \right]^{(p)} dz.$$

Коэффициенты функции $f(z)$ определим по формуле

$$c_n = \frac{(-1)^p}{2\pi i} \int_{\Gamma} f_p(z) [P_n(z) \lambda(z)]^{(p)} dz.$$

Тогда получим

$$f(z_0) - \sum_0^N c_n P_n(z_0) = \frac{(-1)^p}{2\pi i} \int_{\Gamma} f_p(z) \left\{ \frac{V_{\Phi'}(z_0)}{\Delta_i(z_0)} \frac{V_{\overline{\Phi'}(z)}}{\Delta_i(z)} - \sum_0^N \overline{P_n(z)} P_n(z_0) \right\} \lambda(z) \Bigg\}^{(p)} dz.$$

Рассмотрим разложение (1)

$$\frac{V_{\overline{\Phi'}(z_0)}}{\Delta_i(z_0)} \frac{V_{\Phi'}(z)}{\Delta_i(z)} = \sum_0^{\infty} \overline{P_n(z_0)} P_n(z). \quad (2)$$

Пусть F есть замкнутое множество из области G . Докажем, что ряд (2) после p -кратного дифференцирования по z сходится равномерно относительно $z_0 \in F$ и $z \in \Gamma$. В работе (3) доказано, что $P_n(z_0) = O\left(\frac{1}{n^{p+\alpha}}\right)$ равномерно при $z_0 \in F$. Кроме того для ортогональных многочленов имеют место равенства

$$P_n(z) = \frac{\mu_n}{a_0 \gamma^n} \left[g(z) \Phi(z)^n + R_n(z) - \Phi(z)^n \sum_{n+1}^{\infty} \frac{a_k}{\Phi(z)^k} - a_0 \gamma^n Q_{n-1}(z) \right]. \quad (3)$$

В правой части введены следующие обозначения. Функция $w = \Phi(z)$ отображает дополнение G_{∞} области \bar{G} на дополнение единичного круга при условии $\Phi(\infty) = \infty$ и $\Phi'(\infty) > 0$, а $z = \Psi(w)$ есть обратная функция. Последовательность $\left\{ \frac{\mu_n}{a_0 \gamma^n} \right\}$ сходится к единице. Для функций $R_n(z)$ имеем оценку $R_n(z) = O\left(\frac{1}{n^{p+\alpha}}\right)$ равномерно относительно $z \in \Gamma$, причем из определения этой функции и способа получения оценки следует, что та же самая оценка справедлива и для производных от функции $R_n(z)$. Далее, функция $g[\Psi(w)] = \sum_0^{\infty} a_k w^{-k}$ дифференцируема в $|w| \geq 1$ p раз, причем p -я производная удовлетворяет условию Липшица порядка α , поэтому, по теореме С. М. Никольского (2), имеем $\sum_{n+1}^{\infty} a_k w^{-k} = O\left(\frac{\ln n}{n^{p+\alpha}}\right)$. Наконец, $Q_{n-1}(z)$ есть многочлен степени $n-1$, для которого

$$\frac{a_0^2 \gamma^{2n}}{2\pi} \int_{\Gamma} |n(z) Q_{n-1}(z)|^2 |dz| = O\left(\frac{1}{n^{2p+2\alpha}}\right). \quad (4)$$

Оценим производные многочлена $Q_{n-1}(z)$. При $z \in G_\infty$ имеем

$$-Q_{n-1}(z) = \Phi(z)^n \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{\left\{ \frac{Q_{n-1}(\zeta)}{\Phi(\zeta)^n} \right\}}{\zeta - z} d\zeta. \quad (5)$$

Полагая $z \in \Gamma_{1+1/n}$, где $\Gamma_{1+1/n}$ есть прообраз окружности $|w| = 1 + 1/n$, из (5) найдем, учитывая (4), что $a_0 \gamma^n Q_{n-1}(z) = O(1/n^{p+\alpha-1})$ равномерно при $z \in \Gamma$. Дифференцируя (5), аналогично получим $a_0 \gamma^n Q_{n-1}^{(k)}(z) = O(1/n^{p+\alpha-k-1})$. Подставляя полученные оценки в равенство (3), найдем, что при условиях теоремы 1 для производных от ортогональных многочленов имеют место равномерные относительно $z \in \Gamma$ равенства

$$P_n^{(k)}(z) = O(n^k), \quad 0 \leq k \leq p.$$

Положим для краткости $\lambda_n = \frac{\mu_n}{a_0 \gamma^n} \overline{P_n(z_0)}$ и рассмотрим ряды

$$A[\Phi(z)] = \sum_0^\infty \lambda_n \Phi(z)^n, \quad (6)$$

$$B(z) = \sum_0^\infty \lambda_n R_n(z), \quad (7)$$

$$C(z) = \sum_0^\infty \lambda_n \Phi(z)^n \left(\sum_{n+1}^\infty \frac{a_k}{\Phi(z)^k} \right), \quad (8)$$

$$D(z) = \sum_0^\infty \lambda_n a_0 \gamma^n Q_{n-1}(z). \quad (9)$$

Эти ряды сходятся равномерно при $z \in \Gamma$ и, в силу приведенных выше замечаний, ряды (7) и (9) после $(p+1)$ -кратного дифференцирования сходятся равномерно. Далее, подставляя $\sum_{n+1}^\infty \frac{a_k}{\Phi(z)^k} = g(z) - \sum_0^n \frac{a_k}{\Phi(z)^k}$ в ряд (8), найдем, что производная $C^{(p)}(z)$ удовлетворяет условию Липшица порядка α . Значит, в силу равномерного относительно $z_0 \in F$ неравенства для λ_n , для производных $B^{(p)}(z)$, $C^{(p)}(z)$, $D^{(p)}(z)$ в условии Липшица можно взять общую постоянную. Используя (2) и (3), получим

$$\frac{V_{\Delta_i(z_0)} \overline{\Phi'(z_0)}}{\Delta_i(z_0)} \frac{V_{\Delta_i(z)} \overline{\Phi'(z)}}{\Delta_i(z)} = g(z) A[\Phi(z)] + B(z) - C(z) - D(z). \quad (10)$$

Фиксируем точку $z_1 \in F$, и пусть $t = \varphi_1(z)$ отображает область G на единичный круг при условиях $\varphi_1(z_1) = 0$ и $\varphi_1'(z_1) > 0$, а $z = \varphi_1(t)$ — обратная функция. Тогда функция $\varphi[\varphi_1(t)] = \varepsilon(t)$ отображает единичный круг в себя. Имеем $\varphi'(z) = \varphi_1'(z) \varepsilon'[\varphi_1(z)]$. Вычисляя функцию $\varepsilon(t)$, найдем, что p -я производная левой части (10) удовлетворяет условию Липшица с одной постоянной для всех $z_0 \in F$. Поэтому функция $A^{(p)}[\Phi(z)]$ и, значит, функция $A^{(p)}(w)$ удовлетворяет условию Липшица порядка α с одной постоянной для всех $z_0 \in F$. Следовательно, по теореме С. М. Никольского⁽²⁾, ряд (2) после p -кратного дифференцирования по z будет сходящимся равномерно относительно $z_0 \in F$ и $z \in \Gamma$.

При дифференцировании функции $\alpha(z)$ по линии Γ имеем $[\overline{\alpha(z)}]' = \alpha'(z) e^{-2i\theta(z)}$, где $\theta(z)$ есть угол между положительным направлением оси x и касательной к кривой Γ в точке z . Так как Γ — правильная аналитическая кривая, то $\theta(z)$ есть гармоническая функция. Следовательно, ряд, сопряженный с рядом (2), после p -кратного дифференцирования останется сходящимся равномерно относительно $z_0 \in F$, и теорема 1 доказана.

В частности, теорема 1 справедлива, если функция $f(z)$ имеет на Γ конечное число полюсов порядка не старше p .

Теорема 2. Если спрямляемая жорданова кривая Γ такова, что функция $\ln |\psi'(w)|$ представима интегралом Пуассона через свои граничные значения, а функция $\ln n[\psi(w)]$ суммируема на $|w| = 1$, то для всякой аналитической в области G функции $f(z)$ и всякого замкнутого множества $F \in G$ существует такая последовательность чисел $\{c_n\}$, что функция $f(z)$ на множестве F имеет представление

$$f(z) = \sum_0^{\infty} c_n P_n(z),$$

причем ряд сходится равномерно на F .

Доказательство. В силу условий теоремы существует функция $\Delta_i(z)$. Как и при доказательстве теоремы 1, рассматриваем ряд (2). Из результатов работы (1) следует, что при условиях теоремы 2 ряд (2) сходится равномерно внутри G по z и по z_0 . Пусть L — замкнутая кривая, содержащая внутри себя множество F и содержащаяся в области G . Тогда ряд (2) сходится равномерно при $z \in L$ и $z_0 \in F$. Полагая

$$c_n = \frac{1}{2\pi} \int_L f(z) \overline{P_n(z)} |\Delta_i(z)|^2 |dz|,$$

находим

$$f(z_0) - \sum_0^N c_n P_n(z_0) = \frac{1}{2\pi} \int_L f(z) \left[\frac{V_{\Phi'(z_0)}}{\Delta_i(z_0)} \frac{V_{\overline{\Phi'(z)}}}{\Delta_i(z)} - \sum_0^N P_n(z_0) \overline{P_n(z)} \right] |\Delta_i(z)|^2 |dz|,$$

и теорема 2 доказана. Заметим, что коэффициенты $\{c_n\}$ для множества F определяются неоднозначно.

Выражаю глубокую благодарность моему научному руководителю акад. М. А. Лаврентьеву.

Государственный
педагогический институт им. А. С. Пушкина
г. Уральск, КазССР

Поступило
20 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. П. Коровкин, Матем. сборн., 9 (51), № 3 (1941). ² С. Г. Селиванова, ДАН, 105, № 5 (1955). ³ П. К. Суетин, ДАН, 106, № 5 (1956).

Л. А. ЧУДОВ

НОВЫЙ ВАРИАНТ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ШТУРМА — ЛИУВИЛЛЯ НА КОНЕЧНОМ ИНТЕРВАЛЕ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 25 II 1956)

В работах (1⁻⁶) обратная задача Штурма — Лиувилля в случае конечного интервала рассматривалась в следующей постановке:

В уравнении $-y'' + q(x)y = \lambda y$ найти функцию $q(x)$ по собственным значениям $\{\lambda_n\}$, $\{\bar{\lambda}_n\}$ двух краевых задач, определяемых условиями:

$$\alpha y(0, \lambda) + \beta y'(0, \lambda) = 0, \quad \gamma y(1, \lambda) + \delta y'(1, \lambda) = 0; \quad (1)$$

$$\bar{\alpha} y(0, \lambda) + \bar{\beta} y'(0, \lambda) = 0, \quad \bar{\gamma} y(1, \lambda) + \bar{\delta} y'(1, \lambda) = 0. \quad (\bar{1})$$

При этом предполагается, что

$$\left| \begin{array}{cc} \alpha & \beta \\ \bar{\alpha} & \bar{\beta} \end{array} \right| = 0, \quad (a) \quad (2)$$

$$\left| \begin{array}{cc} \gamma & \delta \\ \bar{\gamma} & \bar{\delta} \end{array} \right| \neq 0 \quad (b)$$

(т. е. рассматриваемые краевые задачи различаются только условиями на одном конце интервала).

Вопросы единственности, существования и построения функции $q(x)$ по спектрам двух краевых задач (или, что равносильно, по спектральной функции) нашли полное решение в работах И. М. Гельфанда — Б. М. Левитана и М. Г. Крейна.

Ограничиваясь вопросом единственности, мы рассматриваем здесь более общую постановку обратной задачи Штурма — Лиувилля. Именно, условие (a) в (2) снимается, т. е. допускается изменение граничных условий на обоих концах основного интервала.

Доказательство единственности $q(x)$, как заметил впервые Борг (1), можно свести к установлению полноты некоторой системы функций. Пусть $y(x, \lambda)$, $z(x, \lambda)$ — решения уравнений

$$-y'' + q(x)y = \lambda y, \quad (3)$$

$$-z'' + q_1(x)z = \lambda z, \quad (3^1)$$

удовлетворяющие условиям вида (1), одинаковым для (3) и (3¹). Умножая (3) на z , (3¹) на y , вычитая получившиеся равенства одно из другого и интегрируя по частям, получим

$$\int_0^1 [q(x) - q_1(x)] y(\lambda, x) z(\lambda, x) dx = 0. \quad (4)$$

Обозначим $y(x, \lambda_n)$, $\bar{y}(x, \bar{\lambda}_n)$ собственные функции уравнения (3) при условиях, соответственно, (1), ($\bar{1}$). Аналогичный смысл пусть имеют

$(x, \lambda_n), \bar{z}(x, \bar{\lambda}_n)$. Имея в виду доказательство единственности решения обратной задачи Штурма — Лиувилля, мы предполагаем, что все λ_n и $\bar{\lambda}_n$ для уравнений (3) и (3¹) совпадают. Если система произведений собственных функций

$$\{y(x, \lambda_n) z(x, \lambda_n), \bar{y}(x, \bar{\lambda}_n) \bar{z}(x, \bar{\lambda}_n)\} \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (5)$$

полная, то, вследствие (4), $q(x) \equiv q_1(x)$, т. е. имеет место единственность.

Для исследования полноты системы функций (5) нам понадобятся некоторые вспомогательные предложения. Рассмотрим (ср. (7, 8)) уравнение в частных производных

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} - q(s)u = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - q_1(t)u \quad (6)$$

на квадрате $KLMN$ с вершинами $K(0, 0)$, $L(1, 0)$, $M(1, 1)$, $N(0, 1)$ и центром $O(1/2, 1/2)$. Функции q, q_1 мы будем считать непрерывными на отрезке $[0, 1]$.

Лемма 1. Пусть $u(s, t)$ — решение уравнения (6), дважды непрерывно дифференцируемое на замкнутом треугольнике KLM . Пусть функция $v(s, t)$ непрерывна на том же множестве, имеет непрерывные вторые производные и удовлетворяет уравнению (6) в открытых треугольниках KLO и LMO . Относительно первых производных $v(s, t)$ предположим, что они непрерывны на замкнутом треугольнике KLM , исключая, может быть, отрезок LO , где, однако, непрерывна производная по направлению, касательному к LO .

При этих предположениях имеет место соотношение

$$\int_{KL} \left(v \frac{\partial u}{\partial t} - u \frac{\partial v}{\partial t} \right) ds - \int_{LM} \left(v \frac{\partial u}{\partial s} - u \frac{\partial v}{\partial s} \right) dt = (uv)_M - (uv)_K - 2 \int_{KM} u \frac{\partial v}{\partial l} dl, \quad (7)$$

где $\partial v / \partial l$ означает производную по направлению KM .

Доказательство непосредственно вытекает из формулы Грина.

Лемма 2. Для всякой непрерывной функции $f(s)$, интеграл которой по отрезку $[0, 1]$ равен нулю, можно построить функцию $v(s, t)$ такую, что: а) на KM $\partial v / \partial l = f$; б) выполняются ограничения, наложенные на v в лемме 1; в) на KL $\partial v / \partial t = hv$, где h — произвольное вещественное число; г) $v|_K = v|_M = 0$.

Доказательство. Пользуясь формулой Римана и условиями а), б), г), строим $v(s, t)$ сначала в треугольнике KLO . При этом для определения $v(s, 0)$ получаем интегральное уравнение Вольтерра второго рода:

$$\frac{1}{2} v(2s, 0) + \frac{1}{2} \int_0^{2s} [\omega_\tau(s, s; \sigma, 0) - h \omega(s, s; \sigma, 0)] v(\sigma, 0) d\sigma = F(s),$$

где $\omega(s, t; \sigma, \tau)$ — функция Римана и

$$F(s) = \int_0^s f(s) ds,$$

На треугольнике LMO определяем $v(s, t)$ как решение задачи Гурса с данными на характеристиках LO и OM (на LO значение v известно из треугольника KLO , на LM полагаем $v = F(s)$).

Для простоты изложения предположим, что в условиях (1), $(\bar{1})$ коэффициенты при производных отличны от нуля и запишем эти условия следующим образом:

$$y'(0, \lambda) = h_0 y(0, \lambda), \quad y'(1, \lambda) = h_1 y(1, \lambda); \quad (1)$$

$$y'(0, \lambda) = \bar{h}_0 y(0, \lambda), \quad y'(1, \lambda) = \bar{h}_1 y(1, \lambda). \quad (2)$$

Кроме того, нормируем $y(x, \lambda)$ и $z(x, \lambda)$ условиями

$$y(1, \lambda) = 1, \quad z(0, \lambda) = 1 \quad (3)$$

и аналогично нормируем $\bar{y}(x, \lambda)$ и $\bar{z}(x, \lambda)$.

Переходя к изучению полноты системы (5), допустим, что некоторая непрерывная функция $f(s)$ ортогональна ко всем функциям системы (5). Вследствие известных асимптотических формул для собственных функций $f(s)$ ортогональна также к 1. Построим $v(s, t)$ по f согласно лемме. Применяя (7) при $u = y(s, \lambda_n) z(t, \lambda_n)$ и при $u = \bar{y}(s, \lambda_n) \bar{z}(t, \lambda_n)$, получим

$$\int_0^1 \left[h_0 v(s, 0) - \frac{\partial v}{\partial t} \Big|_{t=0} \right] y(s, \lambda_n) ds = \int_0^1 \left[h_1 v(1, t) - \frac{\partial v}{\partial s} \Big|_{s=1} \right] z(t, \lambda_n) dt, \quad (10)$$

$$\int_0^1 \left[\bar{h}_0 v(s, 0) - \frac{\partial v}{\partial t} \Big|_{t=0} \right] \bar{y}(s, \bar{\lambda}_n) ds = \int_0^1 \left[\bar{h}_1 v(1, t) - \frac{\partial v}{\partial s} \Big|_{s=1} \right] \bar{z}(t, \bar{\lambda}_n) dt. \quad (11)$$

Если в условии (с) леммы 2 положить $h = h_0$, то из (10), в силу полноты системы собственных функций $\{z(t, \lambda_n)\}$, следует, что $v(s, t)$ на LM удовлетворяет условию

$$\frac{\partial v}{\partial s} = h_1 v. \quad (12)$$

Равенство (11) при этом примет вид

$$(\bar{h}_0 - h_0) \int_0^1 v(s, 0) \bar{y}(s, \bar{\lambda}_n) ds = (\bar{h}_1 - h_1) \int_0^1 v(1, t) \bar{z}(t, \bar{\lambda}_n) dt. \quad (13)$$

Обозначим $v(1-x, 0) = v_0(x)$, $v(1, x) = v_1(x)$. Применяя формулу Римана к треугольникам KLO и LMO и пользуясь непрерывностью $v(s, t)$ на LO , получаем связь между значениями v на KL и LM :

$$v_0(x) + \int_0^x K_0(x, \xi; h_0) v_0(\xi) d\xi = v_1(x) + \int_0^x K_1(x, \xi; h_1) v_1(\xi) d\xi, \quad (14)$$

где $K_0(x, \xi; h_0)$, $K_1(x, \xi; h_1)$ — непрерывные ядра, представляющие собой линейные комбинации функции Римана и ее производной по нормали, соответственно, к KL и LM с коэффициентами, линейно зависящими от h_0 и h_1 .

Соотношение (14) связывает также функции $y^0(x, \lambda_n) \equiv y(1-x; \lambda_n)$ и $z(x, \lambda_n)$ (эти функции совпадают с теми значениями, которые принимают на KL и LM непрерывные решения уравнения (6) $u_n = y(s, \lambda_n) z(t, \lambda_n)$ удовлетворяющие условиям $u_t = h_0 u$ на KL и $u_s = h_1 u$ на LM).

Аналогичное интегральное соотношение с ядрами $K_0(x, \xi; \bar{h}_0)$ и $K_1(x, \xi; \bar{h}_1)$ имеет место для $\bar{y}^0(x, \bar{\lambda}_n) = \bar{y}(1-x; \bar{\lambda}_n)$ и $\bar{z}(x, \bar{\lambda}_n)$.

Перепишем все эти соотношения в операторной форме:

$$\begin{aligned} [E + K_0(h_0)] v_0 &= [E + K_1(h_1)] v_1, \\ [E + K_0(h_0)] y_n^0 &= [E + K_1(h_0)] z_n, \\ [E + K_0(\bar{h}_0)] \bar{y}_n^0 &= [E + K_1(\bar{h}_1)] \bar{z}_n. \end{aligned} \quad (15)$$

Запишем также (13) при помощи символа [скалярного произведения]:

$$(\bar{h}_0 - h_0)(v_0, \bar{y}_n^0) = (\bar{h}_1 - h_1)(v_1, \bar{z}_n) \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (16)$$

Из (15) и (16) легко следует единственность решения обратной задачи Штурма — Лиувилля в обычной постановке. Действительно, в этом случае $\bar{h}_0 = h_0$, $\bar{h}_1 \neq h_1$ и, вследствие полноты $\{z_n\}$, имеем $v_1 \equiv 0$. Отсюда, в силу первого из уравнений (15), $v_0 \equiv 0$. Следовательно, $v|_{KM} \equiv 0$ и $f(s) \equiv 0$, т. е. система (5) в этом случае всегда полная и имеет место единственность.

В общем случае ($\bar{h}_0 \neq h_0$, $\bar{h}_1 \neq h_1$) выражаем v_1 и \bar{z}_n через v_0 и \bar{y}_n^0 согласно (15) и подставляем в (16):

$$\begin{aligned} &(\bar{h}_0 - h_0)(v_0, \bar{y}_n^0) = \\ &= (\bar{h}_1 - h_1)([E + K_1(h_1)]^{-1}[E + K_0(h_0)]v_0, [E + K_1(\bar{h}_1)]^{-1}[E + K_0(\bar{h}_0)]\bar{y}_n^0). \end{aligned} \quad (17)$$

Вследствие полноты системы собственных функций $\{\bar{y}_n^0\}$ получаем для v_0 однородное интегральное уравнение

$$(\bar{h}_0 - h_0)v_0 = (\bar{h}_1 - h_1)[E + K_0^*(\bar{h}_0)][E + K_1^*(\bar{h}_1)]^{-1}[E + K_1(h_1)]^{-1}[E + K_0(h_0)]v_0. \quad (18)$$

Если это уравнение имеет только тривиальное решение, то, как показано выше, $v(s, t) \equiv 0$ и имеет место полнота системы (5). Оценивая норму оператора, стоящего в правой части (18), а также обратного к нему, легко видеть, что (18) не может иметь нетривиальных решений, если число $|\bar{h}_0 - h_0|/|\bar{h}_1 - h_1|$ достаточно мало или достаточно велико. Так будет, в частности, при крайних условиях, «близких» к условиям обычной постановки обратной задачи Штурма — Лиувилля.

С другой стороны, легко построить пример неполной системы вида (5): в уравнениях (3), (3¹) положим $q(x) \equiv q_1(x) \equiv 0$, в граничных условиях (8), (8) примем $h_0 = h_1 = h$, $\bar{h}_0 = \bar{h}_1 = \bar{h}$; при $h\bar{h} = -k^2\pi$ (k — целое) система (5) будет неполной.

Поступило
27 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Borg, Acta Mathematica, 78, No. 1—2 (1946). ² Л. А. Чудов, Матем. сборн., 25 (67), № 3, 451 (1949). ³ N. Levinson, Matematisk Tidsskrift, B, 25 (1949). ⁴ В. А. Марченко, ДАН, 72, № 3, 457 (1949). ⁵ И. М. Гельфанд, Б. М. Левитан, Изв. АН СССР, сер. матем., 15, № 4, 309 (1951). ⁶ М. Г. Крейн, ДАН, 76, № 1, 21 (1951); ДАН, 94, № 6, 987 (1954). ⁷ Б. М. Левитан, А. Я. Повзнер, ДАН, 52, № 6, 483 (1946). ⁸ Б. М. Левитан, ДАН, 83, № 3, 349 (1952).

Н. Н. ЯНЕНКО

БЕГУЩИЕ ВОЛНЫ СИСТЕМЫ КВАЗИЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 5 III 1956)

1. Рассмотрим систему квазилинейных уравнений вида

$$\sum_{i,j} a_{ikj} (u_1, \dots, u_m) \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = 0, \quad i, j, k = 1, \dots, m. \quad (1)$$

Назовем бегущей волной 1-го рода (простой волной) решение $u_i(x_1, \dots, x_m)$, $i = 1, \dots, m$, имеющее общую систему гиперповерхностей уровня.

Таким образом, по определению, должны иметь

$$u_i = f_i(\tau), \quad i = 1, \dots, m, \quad (2)$$

где $\tau(x_1, \dots, x_m)$ — некоторая функция от x_1, \dots, x_m .

Подставляя (2) в (1), получаем систему уравнений

$$\sum_i A_{ik} \frac{\partial \tau}{\partial x_i} = 0, \quad i, k = 1, \dots, m, \quad (3)$$

где

$$A_{ik} = \sum_j a_{ikj} (f_1 \dots f_m) \frac{df_j}{d\tau}, \quad i, j, k = 1, \dots, m. \quad (4)$$

Для того чтобы система (3) допускала нетривиальное решение, необходимо условие

$$\text{Det} |A_{ik}| = 0. \quad (5)$$

Уравнение (5) есть обыкновенное дифференциальное уравнение 1-го порядка с m неизвестными функциями и имеет решение, зависящее от $m-1$ произвольной функции одного аргумента.

Тогда из системы (3) будем иметь:

$$\frac{\partial \tau / \partial x_1}{\Delta_1} = \frac{\partial \tau / \partial x_2}{\Delta_2} = \dots = \frac{\partial \tau / \partial x_m}{\Delta_m}, \quad (6)$$

где $\Delta_1, \dots, \Delta_m$ — известные миноры $(m-1)$ -го порядка, являющиеся функциями от τ .

Общий интеграл системы (6) имеет вид:

$$\Delta_1(\tau) x_1 + \dots + \Delta_m(\tau) x_m + \Delta(\tau) = 0, \quad (7)$$

где $\Delta(\tau)$ — произвольная функция от τ .

Рассматриваемая в пространстве (x_1, \dots, x_m, τ) гиперповерхность (7) представляет собой «линейчатую» гиперповерхность, состоящую из плоских образующих, параллельных оси τ .

Решение (7) системы (3) зависит, таким образом, от m произвольных функций параметра τ (существенно от $m - 1$ произвольных функций одного параметра).

2. Рассмотрим систему уравнений гидродинамики трехмерного изэнтропического движения

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} &= \frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k}, \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial (\rho u_k)}{\partial x_k} &= 0, \\ p &= a^2 \rho^\gamma. \end{aligned} \quad (8)$$

Пользуясь соотношениями

$$c^2 = \frac{dp}{d\rho} = \gamma a^2 \rho^{\gamma-1}, \quad (\gamma - 1) d \ln \rho = 2 d \ln c, \quad (9)$$

получим систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{2}{\gamma-1} c \frac{\partial c}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} &= 0, \quad i = 1, 2, 3; \\ \frac{2}{\gamma-1} \frac{\partial c}{\partial t} + c \frac{\partial u_h}{\partial x_h} \sum_{k=1}^3 + \frac{2}{\gamma-1} \sum_{k=1}^3 u_k \frac{\partial c}{\partial x_k} &= 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Положим

$$u_i = u_i(c). \quad (11)$$

Тогда уравнения (10) примут вид:

$$\begin{aligned} \dot{u}_i \frac{\partial c}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 \left[u_k \dot{u}_i + \frac{2}{\gamma-1} c \delta_{ik} \right] \frac{\partial c}{\partial x_k} &= 0, \\ \frac{2}{\gamma-1} \frac{\partial c}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 \left[\frac{2}{\gamma-1} u_k + c \dot{u}_k \right] \frac{\partial c}{\partial x_k} &= 0, \end{aligned} \quad (12)$$

где точка означает производную по c ; δ_{ik} — символ Кронекера.

Отсюда уравнение для определения функций $u_k(c)$ имеет вид

$$\begin{vmatrix} \dot{u}_1 & u_1 \dot{u}_1 + \frac{2}{\gamma-1} c & u_2 \dot{u}_1 & u_3 \dot{u}_1 \\ u_2 & u_1 \dot{u}_2 & u_2 \dot{u}_2 + \frac{2}{\gamma-1} c & u_3 \dot{u}_2 \\ \dot{u}_3 & u_1 \dot{u}_3 & u_2 \dot{u}_3 & u_3 \dot{u}_3 + \frac{2}{\gamma-1} c \\ \frac{2}{\gamma-1} & \frac{2}{\gamma-1} u_1 + c \dot{u}_1 & \frac{2}{\gamma-1} u_2 + c \dot{u}_2 & \frac{2}{\gamma-1} u_3 + c \dot{u}_3 \end{vmatrix} = 0. \quad (13)$$

Раскрывая определитель (13), получим

$$\dot{u}_1^2 + \dot{u}_2^2 + \dot{u}_3^2 = \left(\frac{2}{\gamma-1} \right)^2, \quad (14)$$

а уравнение для функции c имеет вид

$$\frac{\partial c / \partial x_1}{\dot{u}_1} = \frac{\partial c / \partial x_2}{\dot{u}_2} = \frac{\partial c / \partial x_3}{\dot{u}_3} = - \frac{\partial c / \partial t}{\frac{2}{\gamma-1} c + (u_1 \dot{u}_1 + u_2 \dot{u}_2 + u_3 \dot{u}_3)}. \quad (15)$$

3. Нетрудно получить выражение для функций $u_i(c)$, удовлетворяющих уравнению (14).

Полагая

$$\frac{2}{\gamma-1} c = \tau, \quad (16)$$

имеем из (14)

$$du_1^2 + du_2^2 + du_3^2 - d\tau^2 = 0. \quad (17)$$

Отсюда для $u_i(\tau)$ получаем выражения

$$\begin{aligned} u_1(\tau) &= \int \sin \theta(\tau) \cos \varphi(\tau) d\tau, \\ u_2(\tau) &= \int \sin \theta(\tau) \sin \varphi(\tau) d\tau, \\ u_3(\tau) &= \int \cos \theta(\tau) d\tau, \end{aligned} \quad (18)$$

где $\theta(\tau)$, $\varphi(\tau)$ — произвольные функции τ .

Нетрудно видеть, что в пространстве u_1, u_2, u_3, τ кривая (18) характеризуется тем, что касательная к ней составляет постоянный угол $\omega = \pi/4$ с осью τ , или, что то же, с плоскостью u_1, u_2, u_3 .

Таким образом, кривая (18) есть линия равного наклона, лежащая на цилиндрической поверхности с образующей, параллельной оси τ .

Интеграл системы (15) имеет вид:

$$\dot{u}_1 x_1 + \dot{u}_2 x_2 + \dot{u}_3 x_3 - \left[\frac{\gamma-1}{2} \tau + u_1 \dot{u}_1 + u_2 \dot{u}_2 + u_3 \dot{u}_3 \right] t + \Delta(\tau) = 0, \quad (19)$$

где $\Delta(\tau)$ — произвольная функция от τ ,

$$\dot{u}_i = \frac{du_i}{d\tau}. \quad (20)$$

Таким образом, общий интеграл явно выражен через три произвольных функции $\theta(\tau)$, $\varphi(\tau)$, $\Delta(\tau)$.

Параметризация (18) может быть преобразована к виду

$$\begin{aligned} u_1(\tau) &= \frac{1}{2} \int \sin(\theta + \varphi) d\tau + \frac{1}{2} \int \sin(\theta - \varphi) d\tau, \\ u_2(\tau) &= \frac{1}{2} \int \cos(\theta - \varphi) d\tau - \frac{1}{2} \int \cos(\theta + \varphi) d\tau, \\ u_3(\tau) &= \int \cos \theta d\tau. \end{aligned} \quad (21)$$

Интеграл (19) явно может быть записан в виде

$$\begin{aligned} &\sin \theta(\tau) \cos \varphi(\tau) x_1 + \sin \theta(\tau) \sin \varphi(\tau) x_2 + \cos \theta(\tau) x_3 - \\ &- \left\{ \frac{\gamma-1}{2} \tau + \frac{1}{4} \int_{\tau_0}^{\tau} \cos [\theta(s) + \varphi(s) - \theta(\tau) - \varphi(\tau)] ds + \right. \\ &\quad + \frac{1}{4} \int_{\tau_0}^{\tau} \cos [\theta(s) - \varphi(s) - \theta(\tau) + \varphi(\tau)] ds - \\ &\quad - \frac{1}{4} \int_{\tau_0}^{\tau} \cos [\theta(s) + \varphi(s) + \theta(\tau) - \varphi(\tau)] ds - \\ &\quad \left. - \frac{1}{4} \int_{\tau_0}^{\tau} \cos [\theta(s) - \varphi(s) + \theta(\tau) + \varphi(\tau)] ds \right\} + \Delta(\tau) = 0. \end{aligned} \quad (22)$$

Рассмотрим частный случай двухмерного движения. Тогда уравнения (14) и (15) примут вид

$$\dot{u}_1^2 + \dot{u}_2^2 = 1, \quad (23)$$

$$\frac{\partial \tau / \partial x_1}{\dot{u}_1} = \frac{\partial \tau / \partial x_2}{\dot{u}_2} = \frac{-\partial \tau / \partial t}{\frac{\gamma-1}{2} \tau + (u_1 \dot{u}_1 + u_2 \dot{u}_2)}, \quad (24)$$

где \dot{u}_i означает $du_i / d\tau$, $\tau = \frac{2}{\gamma-1} c$.

Из (23) имеем

$$\dot{u}_1 = \cos \varphi(\tau), \quad \dot{u}_2 = \sin \varphi(\tau), \quad (25)$$

$$u_1 = \int \cos \varphi(\tau) d\tau, \quad u_2 = \int \sin \varphi(\tau) d\tau. \quad (26)$$

Выбирая в качестве независимого переменного φ , вместо уравнения (24) имеем:

$$\frac{\partial \varphi / \partial x_1}{\cos \varphi} = \frac{\partial \varphi / \partial x_2}{\sin \varphi} = \frac{-\partial \varphi / \partial t}{\Phi(\varphi)}, \quad (27)$$

где $\Phi(\varphi)$ — функция от φ , связанная с функцией $\tau(\varphi)$ соотношением

$$\Phi(\varphi) = \frac{\gamma-1}{2} \tau(\varphi) + \int_{\varphi_0}^{\varphi} \cos(s-\varphi) \tau'(s) ds. \quad (28)$$

Уравнение поверхностей уровня (гиперплоскостей) принимает вид

$$\cos \varphi \cdot x_1 + \sin \varphi \cdot x_2 - \Phi(\varphi) t = \Delta(\varphi). \quad (29)$$

Соответствующие значения функций u_1 , u_2 , c имеют вид

$$\begin{aligned} u_1 &= \int \cos \varphi \cdot \tau'(\varphi) d\varphi, \\ u_2 &= \int \sin \varphi \cdot \tau'(\varphi) d\varphi, \\ c &= \frac{\gamma-1}{2} \tau(\varphi). \end{aligned} \quad (30)$$

В простейшем случае одномерного течения (14) принимает вид

$$\left(\frac{du}{dc}\right)^2 = \left(\frac{2}{\gamma-1}\right)^2, \quad (31)$$

откуда интеграл (19) принимает вид:

$$\pm x - (c \pm u) t + f(c) = 0, \quad (32)$$

где $f(c)$ — произвольная функция от c .

Из равенства (31) следует, что в бегущей волне сохраняется или величина $r = u + \frac{2}{\gamma-1} c$, или величина $s = u - \frac{2}{\gamma-1} c$ (инварианты Римана), а из равенства (32) следует известное представление Римана одномерной бегущей волны

$$c = f[\pm x - (c \pm u) t].$$



ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

А. С. КОМПАНЕЕЦ

УДАРНЫЕ ВОЛНЫ В ПЛАСТИЧЕСКОЙ УПЛОТНЯЮЩЕЙСЯ СРЕДЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 17 I 1956)

Задача о медленном распространении пластической деформации была решена С. Л. Соболевым ⁽¹⁾. Мы рассмотрим ударное распространение пластической деформации в среде, характеризуемой следующими свойствами. В начальном состоянии ее плотность ρ_0 , при этой плотности она оказывает пренебрежимо малое сопротивление сжатию. Доведенная до плотности ρ_1 , среда несжимаема и в этом состоянии пластична, причем принимается, что абсолютная величина наибольшего касательного напряжения линейно зависит от среднего нормального напряжения (условие пластичности Грандтля) ⁽²⁾. Такого рода пластичностью может обладать, например, песок.

Ударная волна возникает под действием взрыва в некотором весьма небольшом сферическом объеме радиуса R_0 . Главные оси тензора напряжений совпадают с координатными линиями сферической системы, центр которой совмещен с центром взрыва. Главные нормальные напряжения мы назовем σ_r и $\sigma_\theta = \sigma_\varphi$. Условие пластичности, согласно предположению, должно быть записано так:

$$\sigma_r - \sigma_\theta = k + m(\sigma_r + 2\sigma_\theta) \quad (1)$$

Уравнения движения уплотненной среды имеют вид

$$\rho_1 \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} \right) = \frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{2(\sigma_r - \sigma_\theta)}{r}, \quad (2)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u) = 0. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что

$$u = \frac{\lambda(t)}{r^2}. \quad (4)$$

Подставляя это в (2) и исключая σ_θ при помощи (1), получаем после интегрирования:

$$\sigma_r = -\frac{k}{3m} + \rho_1 \frac{\dot{\lambda}}{(\alpha-1)r} - 2\rho_1 \frac{\lambda^2}{(\alpha-4)r^4} + C(t)r^{-\alpha}, \quad (5)$$

где

$$\alpha = \frac{6m}{1+2m}. \quad (6)$$

Граничные условия на фронте ударной волны имеют вид

$$\rho_0 \dot{R} = \rho_1 (\dot{R} - u(R)), \quad (7)$$

$$\rho_0 \dot{R}^2 = \rho_1 (\dot{R} - u(R))^2 - \sigma_r(R). \quad (8)$$

Здесь R — радиус фронта ударной волны.

На границе расширяющейся полости надо приравнять давление нормальному напряжению, взятому с обратным знаком:

$$p = -\sigma_r(R_0). \quad (9)$$

Радиус полости легко определить, исходя из сохранения массы. Если R_0 — начальный радиус полости, получаем

$$R_0 = \left[\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}\right) R^3 + \frac{\rho_0}{\rho_1} R^3 \right]^{1/3} \cong R \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}\right)^{1/3}. \quad (10)$$

Величиной R_0^3 можно здесь пренебрегать, даже если $1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}$ порядка нескольких процентов.

Принимая, что вещество в полости расширяется как идеальный газ с показателем изэнтропии γ , находим выражение для p :

$$p = p_0 \left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\gamma} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}\right)^{-\gamma}. \quad (11)$$

Исключая $C(t)$ и $\lambda(t)$ из (7), (8) и (9), приходим к дифференциальному уравнению:

$$R\ddot{R} + \dot{R}^2 \left\{ 2 + \frac{\rho_0}{\rho_1} \frac{\alpha - 1}{1 - \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}\right)^{\frac{\alpha-1}{3}}} - 2 \frac{(\alpha-1) \left[\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}\right)^{\frac{4-\alpha}{3}} - 1 \right]}{(\alpha-4) \left[\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}\right)^{\frac{1-\alpha}{3}} - 1 \right]} \right\} =$$

$$= \left\{ \frac{\rho_1}{\alpha-1} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}\right)^{1/3} \left[\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}\right)^{\frac{1-\alpha}{3}} - 1 \right] \right\}^{-1} \cdot \left\{ p + \frac{k}{3m} \left[\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}\right)^{-\frac{\alpha}{3}} - 1 \right] \right\}. \quad (12)$$

Оно интегрируется в квадратурах. Прежде чем записать квадратуру, удобно исследовать выражение в правой части. Уравнение должно, во всяком случае, допускать решение, отвечающее равновесию, $R = 0$, $\dot{R} = 0$. В правой части (12) будет стоять нуль, если

$$\left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\gamma} = -\frac{k}{p_0} \frac{1}{3m} \left[\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}\right)^{-\frac{\alpha}{3}} - 1 \right] \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}\right)^{\gamma}. \quad (13)$$

Равновесие должно достигаться и тогда, когда $m = 0$, как в теории пластичности Сен-Венана, потому, что k и m не связаны друг с другом. Но в этом случае для равновесия необходимо, чтобы k было меньше нуля. Отношение $|k|/p_0$ весьма малое число, порядка 10^{-4} или меньше. Это оправдывает приближение, сделанное в (10), применительно к условию равновесия (13) для не слишком больших γ .

Условие равновесия (13) при $k < 0$ выполняется для всех $m \geq -1/2$. Но если $-1/2 \leq m < 0$, то равновесный радиус больше, чем при $m = 0$. Это весьма мало вероятно, ибо m описывает дополнительное трение в условии Прандтля. Поэтому надо считать, что $m > 0$. При очень больших m равновесный радиус снова становится больше, чем при $m = 0$. Следовательно, эти значения m лежат за пределами применимости линейной формулы (1) в рассматриваемой задаче.

Введем теперь следующие безразмерные величины:

$$\frac{R}{R_0} \equiv x; \quad \dot{R} \sqrt{\frac{\rho_0}{p_0}} \equiv y; \quad 1 - \frac{\rho_0}{\rho_1} \equiv \xi; \quad (14)$$

$$\mu \equiv 4 + \frac{2(1-\xi)(\alpha-1)}{1-\xi^{\frac{\alpha-1}{3}}} - \frac{2(\alpha-1)\left(\xi^{\frac{4-\alpha}{3}} - 1\right)}{(\alpha-4)\left(\xi^{\frac{1-\alpha}{3}} - 1\right)}; \quad (15)$$

$$A \equiv 2 \frac{(\alpha-1)(1-\xi)}{\xi^{2/3}\left(\xi^{\frac{1-\alpha}{3}} - 1\right)}. \quad (16)$$

В этих переменных уравнение (12) перепишется так:

$$x \frac{d(y^2)}{dx} + \mu y^2 = A \left(\frac{x^{-3\gamma}}{\xi^\gamma} - \frac{|k|}{p_0} \frac{\xi^{-\frac{\alpha}{3}} - 1}{3m} \right). \quad (17)$$

Его первый интеграл есть

$$y^2 = \frac{1-\xi}{\xi} x^{-\mu} + Ax^{-\mu} \int_1^x x^{\mu-1} \left(\frac{x^{-3\gamma}}{\xi^\gamma} - \frac{|k|}{p_0} \frac{\xi^{-\frac{\alpha}{3}} - 1}{3m} \right) dx. \quad (18)$$

Приближение (10), а значит и все дальнейшее, оправдано только том случае, если в интеграле (18) область близкая к 1 не дает существенного вклада, т. е. если $\mu - 3\gamma > 0$. Это условие не является особенно стеснительным, как видно из табл. 1 значений μ при разных α пористости $\xi = 1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}$.

Т а б л и ц а 1

$\alpha \backslash \xi$	0	1	2	3
0,01	3,26	4,44	6,00	7,84
0,1	3,78	4,78	5,98	7,40
0,2	4,12	5,00	5,96	7,12

Считая, что условие $\mu - 3\gamma > 0$ выполнено, можно пренебречь и первым слагаемым в уравнении (18), в чем легко убедиться, сравнивая коэффициент $\frac{A}{\xi^\gamma}$ с величиной $\frac{1-\xi}{\xi}$. Тогда получается простое выражение для y^2 :

$$y^2 = A \left(\frac{x^{-3\gamma}}{(\mu - 3\gamma) \xi^\gamma} - \frac{|k|}{p_0} \frac{\xi^{-\frac{\alpha}{3}} - 1}{3m\mu} \right), \quad (19)$$

куда получается значение максимального радиуса расширения волны

$$R_m = R_0 \left[\frac{3m\mu}{\mu - 3\gamma} \frac{1}{\left(\xi^{-\frac{\alpha}{3}} - 1\right) \xi^\gamma} - \frac{p_0}{|k|} \right]^{\frac{1}{3\gamma}}. \quad (20)$$

Вещество остается сжатым и после разгрузки, так как сжатие необратимо. R_m больше равновесного радиуса в отношении $(\mu/(\mu - 3\gamma))^{1/3\gamma}$.

Время полного расширения равно

$$t_m = R_0 \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho_0} \frac{(\mu - 3\gamma) \xi^\gamma}{A} \left(\frac{R_m}{R_0}\right)^{\frac{3\gamma+2}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{3\gamma} + \frac{1}{2}\right) \sqrt{\pi}}{\Gamma\left(\frac{1}{3\gamma} + 1\right)}}. \quad (2)$$

Отметим, что в задачу не вошло какое-либо соотношение между напряжениями и деформациями или скоростями деформации. Здесь имеется аналогия со статически определяемыми плоскими задачами теории пластичности.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
11 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Л. Соболев, Тр. Сейсмологич. инст., 49 (1935). ² Л. С. Лейбензон, Элементы математической теории пластичности, 1943, стр. 56.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Н. И. АХИЕЗЕР и А. Н. АХИЕЗЕР

**К ЗАДАЧЕ О ДИФФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН
У КРУГОВОГО ОТВЕРСТИЯ В ПЛОСКОМ ЭКРАНЕ**

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 16 XII 1955)

1. Настоящая работа посвящена применению построений статьи (1) одной задаче диффракции. Результат, получаемый при помощи статьи (1) нужный для дальнейшего, касается интегральных уравнений

$$\int_0^{\infty} C(\lambda) J_m(\lambda r) \lambda^{m+1} d\lambda = 0 \quad (r > a), \quad (1)$$

$$\int_0^{\infty} C(\lambda) J_m(\lambda r) \lambda^{m+1} \frac{d\lambda}{\gamma} = F(r) r^m \quad (0 < r < a).$$

здесь $m (\geq 0)$ — целое число; $k \geq 0$; радикал $\gamma = \sqrt{\lambda^2 - k^2}$ положителен при $\lambda^2 > k^2$ и имеет отрицательную мнимую часть при $0 < \lambda^2 < k^2$; $F(r)$ ($0 \leq r \leq a$) — заданная гладкая функция. На искомую функцию $C(\lambda)$ мы накладываем требование, чтобы при любом $p > 2$

$$\int_0^{\infty} |C(\lambda) \lambda^m|^p \lambda d\lambda < \infty. \quad (2)$$

Используя (1), можно показать, что решение системы (1) имеет вид

$$C(\lambda) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^a g(t) \cos(t\gamma) dt, \quad (3)$$

где $g(t)$ подлежит определению из следующего интегрального уравнения вещественным симметрическим ядром:

$$\begin{aligned} g(t) + \frac{i}{\pi} \int_0^a \left\{ \frac{\operatorname{sh} k(t+x)}{t+x} + \frac{\operatorname{sh} k(t-x)}{t-x} \right\} g(x) dx = \\ = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{d}{dt} \int_0^t r f(r) \frac{\operatorname{ch}(k\sqrt{t^2 - r^2})}{\sqrt{t^2 - r^2}} dr \end{aligned} \quad (4)$$

$f(r)$ находится при помощи квадратур по формуле

$$\left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^m f(r) = (-1)^m F(r),$$

произвольные постоянные в составе $f(r)$ могут и должны быть подобраны так, чтобы определяемая формулой (3) функция $C(\lambda)$ удовлетворяла условию (2).

2. Рассмотрим задачу о диффракции электромагнитных волн у кругового отверстия в бесконечно тонком, идеально проводящем, плоском

экране*. Пусть экран лежит в плоскости x, y , отверстие в нем имеет центр $(0, 0)$ и радиус a . Зависимость от времени пусть дается множителем $e^{-i\omega t}$. Пусть при отсутствии отверстия в экране поле отсутствовало при $z > 0$, а при $z < 0$ имело компоненты:

$$E_0 = \{2i \sin kz, 0, 0\}, \quad H_0 = \left\{0, 2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \cos kz, 0\right\} \quad (k = \omega \sqrt{\varepsilon \mu}).$$

Благодаря отверстию в экране поле будет иметь компоненты $E = E^+$, $H = H^+$ при $z > 0$ и $E = E_0 + E^-$, $H = H_0 + H^-$ при $z < 0$. Поле E^+ , H^+ можно выразить при помощи магнитного вектора Герца:

$$E^+ = i \operatorname{rot} \Pi, \quad H^+ = \frac{1}{\omega \mu} \operatorname{rot} \operatorname{rot} \Pi.$$

Вектор Π мы будем искать в виде (5)

$$\Pi = \frac{1}{4\pi^2} \int \int_{-\infty}^{\infty} M(\alpha, \beta) e^{i(\alpha x + \beta y) - z \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 - k^2}} \frac{d\alpha d\beta}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 - k^2}},$$

где $M = \{M_x, M_y, 0\}$ подлежит определению. Для соблюдения условия излучения радикал $\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 - k^2} = \gamma$ должен быть определен как указано выше, если положить $\alpha^2 + \beta^2 = \lambda^2$. Формула (6) с той же векторной функцией $M(\alpha, \beta)$ представит вектор Герца для поля E^- , H^- , если всюду перед радикалом γ изменить знак на противоположный.

Для определения функций M_x, M_y мы имеем краевые условия ($r = \sqrt{x^2 + y^2}$)

$$(E_x)_{z=0} = (E_y)_{z=0} = (H_z)_{z=0} = 0 \quad (r > a),$$

$$(E_z)_{z=0} = (H_x)_{z=0} = 0, \quad (H_y)_{z=0} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \quad (r < a).$$

Выражая их через M_x, M_y , получим соотношения между некоторыми интегралами, которые должны рассматриваться как результат предельного перехода при $z \downarrow 0$. Для записи и решения получаемых таким путем уравнений удобно ввести две вспомогательные функции

$$\Phi(\alpha, \beta) = \alpha M_x + \beta M_y, \quad \Psi(\alpha, \beta) = \frac{M_x}{\beta}.$$

На основании этих формул

$$\alpha M_y - \beta M_x = \frac{\alpha \Phi(\alpha, \beta)}{\beta} - (\alpha^2 + \beta^2) \Psi(\alpha, \beta), \quad M_y = \frac{\Phi(\alpha, \beta)}{\beta} - \alpha \Psi(\alpha, \beta).$$

На функции Φ, Ψ наложим требование, чтобы при любом $p > 2$

$$\int \int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(\alpha, \beta)|^p d\alpha d\beta < \infty, \quad \int \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\alpha, \beta)|^p d\alpha d\beta < \infty.$$

Для оправдания этого требования заметим, что в силу (5) — (8)

$$\Phi(\alpha, \beta) = i\omega\mu \int \int_{r < a} H_z(x, y, 0) e^{-i(\alpha x + \beta y)} dx dy,$$

$$\beta \Psi(\alpha, \beta) = i \int \int_{r < a} E_y(x, y, 0) e^{-i(\alpha x + \beta y)} dx dy.$$

Требование (9) поэтому ограничивает рост компонент поля в отверстии при приближении к его краю и, следовательно, выступает у нас вместе с известным условием Майкснера (3).

* Этой и близким задачам посвящено большое число работ. По своему методу наша статья ближе всего подходит к работам (4, 5).

Краевые условия для компонент магнитного поля приводят к уравнениям

$$\iint_{-\infty}^{\infty} \Phi(\alpha, \beta) e^{i(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta = 0 \quad (r > a); \quad (I^a)$$

$$\iint_{-\infty}^{\infty} \alpha \Phi(\alpha, \beta) e^{i(\alpha x + \beta y)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma} = \sigma \iint_{-\infty}^{\infty} M_x e^{i(\alpha x + \beta y)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma}, \quad (r < a) \quad (I^b)$$

$$\iint_{-\infty}^{\infty} \beta \Phi(\alpha, \beta) e^{i(\alpha x + \beta y)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma} = \sigma \iint_{-\infty}^{\infty} M_y e^{i(\alpha x + \beta y)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma} - 4\pi^2 k.$$

Параметр σ введен для применения метода последовательных приближений и должен быть заменен на k^2 в окончательных формулах.

Остальные уравнения примут вид

$$\iint_{-\infty}^{\infty} \Psi(\alpha, \beta) \beta e^{i(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta = 0 \quad (r > a); \quad (II)$$

$$\iint_{-\infty}^{\infty} \Psi(\alpha, \beta) (\alpha^2 + \beta^2) e^{i(\alpha x + \beta y)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma} = \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha \Phi(\alpha, \beta)}{\beta} e^{i(\alpha x + \beta y)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma} \quad (r < a)$$

и служат для нахождения функции Ψ , когда функция Φ известна.

Из рассмотрения написанных уравнений нетрудно заключить, что функции Φ, Ψ должны удовлетворять соотношениям

$$\Phi(\alpha, \beta) = \Phi(-\alpha, \beta), \quad \Psi(\alpha, \beta) = \Psi(\alpha, -\beta) = -\Psi(-\alpha, \beta).$$

Полагая

$$\Phi = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma^n \Phi_n, \quad \Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma^n \Psi_n, \quad M_x = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma^n M_x^{(n)}, \quad M_y = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma^n M_y^{(n)},$$

примем, что функции Φ_{n-1}, Ψ_{n-1} , удовлетворяющие указанным соотношениям, уже найдены. Вместе с ними, благодаря (7), (8), будут известны функции $M_x^{(n-1)}, M_y^{(n-1)}$. Далее в силу второго из уравнений (II) после замены в нем функций Φ, Ψ на Φ_{n-1}, Ψ_{n-1} найдется* функция $U_n(x, y)$ ($r > a$), для которой

$$\frac{\partial U_n(x, y)}{\partial x} = i \iint_{-\infty}^{\infty} M_x^{(n-1)} e^{i(\alpha x + \beta y)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma},$$

$$\frac{\partial U_n(x, y)}{\partial y} = i \iint_{-\infty}^{\infty} M_y^{(n-1)} e^{i(\alpha x + \beta y)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma},$$

$$U_n(x, y) = U_n(-x, y) = -U_n(x, -y).$$

Поэтому вытекающие из (I^b) уравнения для Φ_n сведутся к одному урав-

* Эта функция имеет вид

$$U_n(x, y) = \iint_{-\infty}^{\infty} M_x^{(n-1)} \frac{e^{i(\alpha x + \beta y)} - e^{i\beta y}}{\alpha} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma} + \iint_{-\infty}^{\infty} M_y^{(n-1)} \frac{e^{i\beta y} - 1}{\gamma} \frac{d\alpha d\beta}{\eta}.$$

нению, и мы получим для Φ_n следующую систему:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_n(\alpha, \beta) e^{i(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta &= 0 \quad (r > a), \\ \iint_{-\infty}^{\infty} \Phi_n(\alpha, \beta) e^{i(\alpha x + \beta y)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma} &= U_n(x, y) \quad (r < a). \end{aligned} \quad (I_n)$$

Система (II_n) для Ψ_n получится из системы (II) заменой в правой части Φ на Φ_n . Системы (I_n) , (II_n) сводятся к интегральным уравнениям рассмотренного в п° 1 типа. Решение этих систем будет удовлетворять указанным условиям симметрии и позволит найти Φ_{n+1} , Ψ_{n+1} .

Техника построения приближений таким образом ясна. На вопросе о сходимости процесса мы не остановимся, а покажем лишь, как получить приближенные формулы Букампа⁽²⁾. Для этого нужно найти Φ_0 и Ψ_0 с точностью до $(ka)^2$.

3. Из уравнений (I_0) следует что

$$\Phi_0(\alpha, \beta) = C_0(\lambda) \beta, \quad (10)$$

$$\int_0^{\infty} C_0(\lambda) J_1(\lambda r) \lambda^2 d\lambda = 0 \quad (r > a), \quad \int_0^{\infty} C_0(\lambda) J_1(\lambda r) \lambda^2 \frac{d\lambda}{\gamma} = -2\pi k r \quad (r < a).$$

Решение этой системы, удовлетворяющее условию (2) при $m=1$, равно с точностью до величин порядка $(ka)^3$

$$C_0(\lambda) = -4\sqrt{2\pi}(ka) \sqrt{a} \frac{J_{3/2}(a\lambda)}{\lambda^{3/2}}.$$

Система (II_0) теперь показывает, что

$$\Psi_0(\alpha, \beta) = D_0(\lambda) \alpha,$$

и первое из уравнений (II_0) напишется в виде

$$\int_0^{\infty} D_0(\lambda) J_2(\lambda r) \lambda^3 d\lambda = 0 \quad (r > a), \quad (11)$$

второе же уравнение с учетом (10) принимает после интегрирования вид

$$\int_0^{\infty} D_0(\lambda) J_2(\lambda r) \lambda^3 \frac{d\lambda}{\gamma} = -\frac{\pi k r^2}{2} \quad (r < a). \quad (12)$$

Решение системы (11), (12), удовлетворяющее условию (2) при $m=2$, с точностью до величин порядка $(ka)^3$ равно

$$D_0(\lambda) = -\frac{4\sqrt{2\pi}}{3} (ka) a^{3/2} \frac{J^{3/2}(a\lambda)}{\lambda^{5/2}}.$$

Определение компонент поля теперь не представляет труда. Например, для $H_z(x, y, 0)$ в отверстии $r < a$ находим выражение

$$-\frac{i}{4\pi^2 \omega \mu} \int_0^{\infty} C_0(\lambda) \lambda^2 d\lambda \int_0^{2\pi} e^{i\lambda r \cos(\theta - \varphi)} \sin \theta d\theta = -\frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \frac{y}{\sqrt{a^2 - r^2}}.$$

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
8. XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. И. А х и е з е р, ДАН, 98, № 3 (1954). ² С. Bouwkamp, Philips Res. Rep., 5, 321, 401 (1950). ³ J. Meixner, Ann. d. Phys., 6, 2 (1949). ⁴ A. Sommerfeld, Ann. d. Phys., 42, 389 (1943). ⁵ K. Westpfahl, Zs. f. Phys., 141, № 3, 354 (1955).

М. Н. АДАМОВ и И. С. МИЛЕВСКАЯ

РАСЧЕТ π -ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ПОЛИЕНОВ
И БЕНЗОЛА ПО «МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ» МОДЕЛИ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 27 I 1956)

I. Задачей настоящей работы является квантовомеханический расчет π -электронной поляризуемости молекул с сопряженными связями — полиеновых цепочек $C_{2m}H_{2m+2}$ и бензола — в рамках простейшей «металлической» модели. Следует отметить, что подобный расчет поляризуемости таких же молекул выполнен в недавней работе Болтона (1). Автор упомянутой работы без необходимости прибегнул к приближенным методам, тогда как легко получить точное значение поляризуемости. Результаты точного расчета позволяют судить о качестве приближенных методов и могут служить одним из критериев пригодности самой модели.

Простейшая «металлическая» модель, применяемая для приближенного описания движения π -электронов в ароматических молекулах или в молекулах с сопряженными связями, может быть охарактеризована следующим образом. Принимается, что в отсутствие внешнего поля электроны свободно двигаются вдоль некоторых линий и что вне этих линий потенциальная энергия электронов обращается в бесконечность. Из-за пренебрежения взаимодействием электронов переменные в уравнении Шредингера разделяются. При этом полная энергия E модели равна сумме энергий одноэлектронных орбит, заселенных в согласии с принципом Паули.

Аналогичное утверждение об аддитивности справедливо и в отношении поляризуемости $\alpha = -(\partial^2 E / \partial F^2)_{F=0}$. Здесь F — напряженность внешнего электрического поля. Следовательно, при сделанных допущениях расчет поляризуемости многоэлектронной системы сводится к расчету поляризуемостей отдельных одноэлектронных орбит.

Рассматривая действие внешнего электрического поля напряженности F на электрон, будем снабжать верхним индексом (k) величины, пропорциональные F^k . Возмущенная волновая функция записывается в виде

$$\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} + \dots, \quad (1)$$

и соответствующая ей энергия

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (2)$$

Поляризуемость α может быть определена из соотношения

$$E^{(2)} = -\frac{1}{2} \alpha F^2 = \frac{1}{2} \left[\int \bar{\psi}^{(0)} W \psi^{(1)} d\tau + \int \bar{\psi}^{(1)} W \psi^{(0)} d\tau \right], \quad (3)$$

где W — оператор энергии возмущения.

Поправочная функция $\psi^{(1)}$ должна удовлетворять дифференциальному уравнению

$$(H^{(0)} - E^{(0)}) \psi^{(1)} = (E^{(1)} - W) \psi^{(0)}; \quad (4)$$

$H^{(0)}$ — невозмущенный гамильтониан, причем на $\psi^{(1)}$ накладываются также граничные условия, что и на $\psi^{(0)}$.

Из требования нормировки функции ψ вытекает условие:

$$\int \bar{\psi}^{(1)} \psi^{(0)} dt + \int \bar{\psi}^{(0)} \psi^{(1)} d\tau = 0. \quad (5)$$

Обычно $\psi^{(1)}$ разлагают в ряд по невозмущенным собственным функциям и получают для поправки $E^{(2)}$ к вырожденному уровню $E_k^{(0)}$ выражение:

$$E^{(2)} = \sum_n' \frac{|W_{nk}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}; \quad W_{nk} = \int \bar{\psi}_n^{(0)} W \psi_k^{(0)} d\tau. \quad (6)$$

Поправку $E^{(2)}$ можно вычислять также на основании соответствующего вариационного принципа

$$E_2 = \int \bar{\psi}^{(0)} (W - E^{(1)}) \psi^{(1)} d\tau + \int \bar{\psi}^{(1)} (W - E^{(1)}) \psi^{(0)} d\tau + \\ + \int \bar{\psi}^{(1)} (H^{(0)} - E^{(0)}) \psi^{(1)} d\tau = \min \quad (7)$$

по методу Рунда. При этом в роли $\psi^{(1)}$ могут выступать различные пробные функции с варьируемыми параметрами. Полагая $\psi^{(1)} = \lambda W \psi^{(0)}$ (λ — варьируемый параметр), получают известную формулу Кирквуда ⁽²⁾ для поляризуемости.

В работе ⁽¹⁾ в рамках «металлической» модели дается приближенная оценка продольной поляризуемости полиеновых цепочек и бензола по формуле Кирквуда, а также по формуле (6) при учете лишь одного члена ($n = k + 1$) бесконечной суммы. Кроме того, поляризуемости полиенов по «металлической» модели приближенно вычислялись в работах ^(3, 4). Между тем, для рассматриваемой модели легко получить строгое решение уравнения для $\psi^{(1)}$ (4) в конечном виде и точно вычислить поляризуемость.

II. Вычислим поляризуемость электрона,двигающегося вдоль прямолинейного отрезка длины L ($0 \leq x \leq L$) в прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Выражая все величины в атомных единицах, имеем:

$$H^{(0)} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2}; \quad W = Fx; \quad \psi^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \omega_k x; \quad (8)$$

$$\omega_k = \frac{k\pi}{L}, \quad k = 1, 2, \dots; \quad E^{(0)} = \frac{1}{2} \omega_k^2; \quad E^{(1)} = \frac{1}{2} FL.$$

Решая уравнение (4), находим

$$\psi^{(1)} = \frac{1}{2} F \sqrt{\frac{2}{L}} \left[\frac{x - \frac{1}{2}L}{\omega_k^2} \sin \omega_k x + \frac{Lx - x^2}{\omega_k} \cos \omega_k x \right]. \quad (9)$$

Из соотношения (3) получаем выражение для поляризуемости k -орбиты:

$$\alpha_k = \frac{L^4}{4k^2\pi^2} \left(\frac{5}{k^2\pi^2} - \frac{1}{3} \right). \quad (10)$$

* В этом случае, когда помимо дискретного энергетического спектра имеется континуум, к сумме в формуле (6) должен быть добавлен интеграл.

Такое же выражение для поляризуемости было получено Гиббсом⁽⁵⁾ путем отыскания предела бесконечной суммы в формуле (6). Для всех возбужденных состояний электрона ($k > 1$) поляризуемость оказалась отрицательной.

Из (3) и (6) ясно, что в общем случае поляризуемость не может быть отрицательной лишь для основного состояния электрона.

При расчете поляризуемости полиенов примем модель, в которой электроны свободно двигаются вдоль плоской ломаной линии длины $2ma$; каждое из звеньев ломаной составляет угол в 30° с осью полиена ($a = 2,6$ ат. ед. — длина углерод-углеродной связи).

Обозначая координату, отсчитываемую вдоль ломаной, через s , будем иметь при расчете продольной поляризуемости α_{\parallel} $W = Fs \cos 30^\circ$.

В результате получим $\alpha_{\parallel} = 3/4 \alpha$, где $\alpha = 2 \sum_{k=1}^m \alpha_k$;

α_k вычисляется по формуле (10) при $L = 2ma$.

В табл. 1 приведены вычисленные значения α_{\parallel} для ряда полиенов. Для сравнения даны результаты приближенных расчетов продольной поляризуемости, полученные Болтоном по формуле (6) α_p и по формуле Кирквуда α_v .

В отличие от использованной нами модели полиена, в расчетах Болтона принимается, что изогнутая полиеновая цепочка заменена прямолинейным отрезком длины $L = (2m + 1)a \cos 30^\circ$, направленным вдоль оси молекулы.

III. В модели, принятой для молекулы бензола, областью свободного движения электрона является окружность радиуса R . Обозначая через φ угловую координату, имеем:

$$H^{(0)} = -\frac{1}{2R^2} \frac{d^2}{d\varphi^2}; \quad W = FR \cos \varphi; \quad E^{(0)} = \frac{k^2}{2R^2}; \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

При $k = 0$

$$\psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}; \quad E^{(1)} = 0; \quad (11)$$

$$\psi^{(1)} = -\frac{2R^3 F}{\sqrt{2\pi}} \cos \varphi; \quad (12)$$

$$\alpha = 2R^4. \quad (13)$$

При $k \neq 0$

$$\psi^{(0)} = C_1 e^{ik\varphi} + C_2 e^{-ik\varphi}; \quad 2\pi(|C_1|^2 + |C_2|^2) = 1; \quad E^{(1)} = 0. \quad (14)$$

Невозмущенные энергетические уровни являются двукратно вырожденными (не считая спинowego вырождения).

Благодаря инвариантности возмущенного гамильтониана в отношении замены $\varphi \rightarrow -\varphi$, $H(\varphi) = H(-\varphi)$ правильными собственными функциями нулевого приближения, непрерывно переходящими в точные, будут:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos k\varphi, \quad (15)$$

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin k\varphi. \quad (16)$$

Для функций (15) получаем:

$$\psi^{(1)} = \frac{R^3 F}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{\cos(k-1)\varphi}{2k-1} - \frac{\cos(k+1)\varphi}{2k+1} \right]. \quad (17)$$

При $k > 1$

$$\alpha = -\frac{2R^4}{4k^2 - 1}. \quad (18)$$

При $k = 1$

$$\alpha = -\frac{5}{3}R^4. \quad (19)$$

Для функций (16) получаем

$$\psi^{(1)} = \frac{R^3 F}{V\pi} \left[\frac{\sin(1-k)\varphi}{2k-1} - \frac{\sin(k+1)\varphi}{2k+1} \right]. \quad (20)$$

При $k > 1$

$$\alpha = -\frac{2R^4}{2k^2 - 1}. \quad (18')$$

При $k = 1$

$$\alpha = \frac{1}{3}R^4. \quad (21)$$

Таким образом, лишь для основного и одного из двух первых возбужденных состояний вычисленная поляризуемость положительна. Путем суммирования поляризуемостей шести π -электронов находим π -электронную поляризуемость бензола в плоскости кольца (на основании формул (13), (19) и (21) $\alpha = \frac{4}{3}R^4$; (вместо $\alpha = \frac{2}{3}R^4$ у Болтона)).

Принимая условие равенства периметров моделирующей окружности и шестичленного цикла $2\pi R = 6a$, получим $\alpha = 50,7$.

Поляризуемость бензола в плоскости кольца из опытных данных $\alpha = 55,3$ (⁶).

По вычислениям Болтона вклад π -электронов составляет приблизительно половину всей поляризуемости бензола. Согласно нашему расчету почти вся поляризуемость бензола определяется π -электронами. Впрочем, вычисленное нами значение поляризуемости, вероятно, несколько завышено, поскольку π -электроны в принятой модели имеют слишком большую подвижность.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
11 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Bolton, Trans. Farad. Soc., **50**, 1265 (1954). ² J. G. Kirkwood, Phys. Zs., **33**, 57 (1932). ³ М. В. Волькенштейн, С. М. Языкова, ДАН, **104**, № 6, 834 (1955). ⁴ E. Haugh, J. Hirschfelder, J. Chem. Phys., **23**, No 10, 1779 (1955). ⁵ J. H. Gibbs, Phys. Rev., **94**, 293 (1954). ⁶ K. C. Denbigh, Trans. Farad. Soc., **36**, 936 (1940).

Член-корреспондент АН СССР В. Л. ГИНЗБУРГ

О НЕИОНОСФЕРНЫХ КОЛЕБАНИЯХ ИНТЕНСИВНОСТИ РАДИОИЗЛУЧЕНИЯ ТУМАННОСТЕЙ

В настоящее время принято считать, что колебания интенсивности (мерцания) дискретных источников космического радиоизлучения обусловлены исключительно влиянием земной ионосферы. Такая точка зрения базируется, во-первых, на экспериментальных данных, доказывающих, что во многих случаях мерцания ионосферного происхождения заведомо имеют место. Во-вторых, наблюдаемые колебания интенсивности, происходящие в течение секунд или минут, не могут быть связаны с истинными изменениями интенсивности радиоизлучения туманностей (радиотуманностей), с которыми во всех известных случаях идентифицированы дискретные источники. Для того чтобы в этом убедиться, достаточно заметить, что даже время распространения света через туманность составляет не меньше многих дней (например, в случае Крабовидной туманности это время порядка 3 лет), в силу чего интенсивность их радиоизлучения не может заметно измениться за минуты. Поэтому, когда недавно возникло ⁽¹⁾ предположение, что существуют флуктуации интенсивности некоторого источника, не носящие ионосферного характера, этот источник полагался имеющим звездные размеры. Однако предположение о существовании таких «радиозвезд», как нам приходилось уже не раз подчеркивать, представляется весьма мало вероятным. Так, при отсутствии флуктуаций поток от источника, обнаруженного в ⁽¹⁾, составляет $F = 10^{-22}$ эрг/см² сек·гц на волне $\lambda = 124$ см. В то же время для источника с радиусом r , находящегося на расстоянии R от Земли и имеющего эффективную температуру $T_{эф}$:

$$F = \frac{2\pi k T_{эф}}{\lambda^2} \left(\frac{r}{R}\right)^2 = \frac{8,65 \cdot 10^{-16} T_{эф}}{\lambda^2} \left(\frac{r}{R}\right)^2 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{гц}}. \quad (1)$$

Полагая $r = r_{\odot} = 7 \cdot 10^{10}$ см, $R \sim 10^{19}$, что отвечает ближайшим звездам, для объекта ⁽¹⁾ получаем в качестве средней эффективную температуру $T_{эф} \sim 4 \cdot 10^{13}$ градусов, в то время как для Солнца на той же волне в среднем $T_{эф} \sim 10^6$ градусов. К тому же приведенная оценка скорее занижена, так как радиозвезда, вероятно, должна иметь меньший радиус (красный карлик) и может быть дальше расположена. Итак, гипотетическая радиозвезда должна обладать радиоизлучательной способностью по крайней мере в $10^7 \div 10^8$ раз большей, чем Солнце, причем речь идет о среднем уровне излучения, который примерно постоянен во времени (в течение отмеченных в ⁽¹⁾ флуктуаций, длившихся 2—3 мин., интенсивность возростала примерно в 6 раз).

Имеющихся в ⁽¹⁾ данных еще совершенно недостаточно для того, чтобы с уверенностью установить неионосферный характер наблюдающихся флуктуаций, на что имеются лишь некоторые указания. Уместно, однако, поставить вопрос о том, какие выводы нужно сделать, если будет твердо установлено существование неионосферных мерцаний дискретных источников. В этой связи мы и хотели бы указать на то, что такие

неионосферные колебания вовсе не обязательно должны приписываться самому источнику, что приводит к предположению об его звездной природе*, а, в принципе могут, зависеть от условий распространения радиоволн в межзвездной и межпланетной среде на пути от источника до Земли. Речь идет при этом о диффракции на фазовом экране, подобно тому как это имеет место в случае диффракции на ионосферных неоднородностях или неоднородностях, расположенных в солнечной короне⁽²⁾.

Имея в виду излучение радиотуманностей и полагая, что «экран» расположен достаточно далеко, можем пренебречь изменением диффракционной картины во времени в системе координат, связанной с экраном (для неоднородностей, расположенных в солнечной системе, это пренебрежение уже может оказаться недопустимым). В этом случае колебания интенсивности источника на Земле (характерное время колебаний τ) будут связаны с относительным движением Земли и экрана со скоростью v , которая, вообще говоря, порядка скорости движения Земли по орбите $v_{\odot} = 3 \cdot 10^6$ см/сек и изменяется во времени в связи с изменением вектора \mathbf{v}_{\odot} . Отсюда ясно, что $\tau \sim x_0/v \sim 3 \cdot 10^{-7} x_0$, где x_0 — характерный размер диффракционной картины вблизи Земли. При $\tau \sim 10^{-4} \div 10^3$ сек. $x_0 \sim 3 \cdot 10^7 \div 3 \cdot 10^9$ см. Это расстояние таково, что в различных точках земной поверхности картина должна быть сдвинута во времени на интервал $\Delta t \leq \tau$ (время Δt зависит от ориентации пунктов наблюдения и расстояния между ними). Если диффракционная картина близка к имеющей место при диффракции на краю экрана, то

$$x_0 \sim \sqrt{\frac{\lambda b(a+b)}{\pi a}}, \quad (2)$$

где b и a — соответственно, расстояние от Земли и от источника до экрана. При этом источник можно считать точечным, пока его размер $r \ll ax_0/b$; край экрана можно считать резким, если показатель преломления на краю меняется на расстояниях L меньших размеров 1-й зоны Френеля $\rho = \sqrt{\lambda ab/(a+b)}$. С другой стороны, естественно требовать выполнения неравенства $L \gg l \sim 10^{15}/N_m$, где l — длина свободного пробега в газе с концентрацией частиц, равной N_m . Поскольку в интересующих нас случаях $l \gtrsim 10^{12} \div 10^{13}$, даже условие $\rho \gtrsim L \gtrsim l$ оказывается очень жестким — оно принимает вид $ab/(a+b) \gtrsim (10^{24} \div 10^{26}) \lambda^{-1} \sim 10^{22} \div 10^{24}$, что может иметь место лишь в исключительных случаях. Однако при учете действия магнитного поля и особенно для корпускулярных потоков солнечного происхождения условие $L \gg l$ не представляется необходимым, и возможность наблюдения диффракции обсуждаемого типа более реальна.

При $a \gg b$ и $\lambda \sim 3 \cdot 10^2$ согласно (1) $x_0 \sim \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} b \sim 3 \cdot 10^7 \div 3 \cdot 10^9$ для $b \sim 10^{13} \div 10^{17}$.

В случае $a \gg b$ и диффракции от экрана с плавными неоднородностями**, имеющими характерный период d (предполагается, что глубина

* Мы отвлекаемся от возможности существования каких-то неизвестных излучающих объектов, находящихся в пределах или вблизи солнечной системы, что также маловероятно.

** Неоднородности в межзвездной или межпланетной среде могут быть связаны с различными потоками частиц или обусловлены теми же причинами, которые приводят к образованию ионосферных неоднородностей^(3,4).

Примечание при корректуре. В появившихся недавно статьях^(5,6) указывается на наличие истинных флуктуаций интенсивности источника Гидра А. При этом установлено, что источник имеет размеры $1', 6''$, таким образом, действительно не является звездой. Если не предполагать^(5,6), что этот источник находится на расстоянии $2 \div 3$ пс от Солнца, то единственное объяснение наблюдаемых колебаний мы видим в эффекте, обсуждаемом в настоящей статье.

фазовой модуляции $|\Delta\varphi| \leq 1$):

$$x_0 \sim b\theta \sim \frac{b\lambda}{d}, \quad (3)$$

$x_0 \sim 3 \cdot 10^7 \div 3 \cdot 10^9$ при $b/d \sim 10^5 \div 10^7$; при $d > l \gtrsim 10^{12}$ это значит, что $b > 10^{17} \div 10^{19}$.

Для того чтобы фазовая модуляция была достаточно глубокой, должно выполняться условие $|\Delta\varphi| = \frac{2\pi}{\lambda} |\Delta n| z \gtrsim 1$, где Δn — изменение показателя преломления на пути z . Для разреженного ионизированного газа это условие имеет вид $\lambda \Delta n z \gtrsim 3 \cdot 10^{12}$, поскольку

$$\Delta n = -\frac{2\pi e^2}{m\omega^2} \Delta N = -4,5 \cdot 10^{-14} \Delta N \lambda^2, \quad (4)$$

где ΔN — соответствующее изменение электронной концентрации. Легко видеть, что выполнение условия $|\Delta\varphi| \gtrsim 1$ представляется осуществимым без труда как в межзвездной среде, так и для различных мыслимых неоднородностей в солнечной системе*. При этом в силу фазового характера модуляции наблюдаемая дифракционная картина может заметно зависеть от λ и даже ширины полосы пропускания приемника. Заметим также, что дифракция волн на пути от источника к Земле может привести к заметному увеличению наблюдаемых на Земле угловых размеров источника, подобно тому как это имеет место в ряде аналогичных случаев.

Наличие неоднородностей в межзвездной и межпланетной среде приводит, кроме того, к рефракции, которая обычно будет незначительна, но в исключительных случаях может составить угловые минуты.

Приведенные соображения имеют своей целью лишь указать на возможное существование неионосферных мерцаний радиотуманностей. Что касается более детального теоретического анализа этого вопроса, то он в известной мере преждевременен ввиду полного отсутствия экспериментальных данных, необходимых для того, чтобы этот анализ был достаточно конкретен. В экспериментальном отношении задача раньше всего состоит в выяснении вопроса о самом наличии неионосферных мерцаний дискретных источников, в первую очередь путем одновременного их наблюдения в нескольких удаленных друг от друга пунктах. Если же существование таких мерцаний будет надежно установлено, то пути их дальнейшего изучения представляются, по крайней мере в принципиальном отношении, довольно ясными.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
16 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. D. Kraus, H. C. Ko, D. V. Stoutenburg, Nature, 176, 304 (1955).
В. Л. Гинзбург, В. В. Писарева, Тр. 5-го совещ. по вопросам космогонии, Изд. АН СССР, 1956, стр. 229. ² Б. Н. Гершман, В. Л. Гинзбург, ДАН, 100, 647 (1955). ³ В. Л. Гинзбург, Тр. 5-го совещ. по вопросам космогонии, Изд. АН СССР, 1956, стр. 512. ⁴ O. V. S Lee, Austr. J. Phys., 8, 498 (1955).
⁵ A. W. L. Carter, Austr. J. Phys., 8, 594 (1955).

* Вполне возможно также, что $|\Delta\varphi| \gg 1$; в этом случае в (3) $d \sim \pi d_1 / |\Delta\varphi|$, где d_1 — характерный размер неоднородностей ⁽²⁾. При $d_1 > l \gtrsim 10^{12}$ и при принятых выше других параметрах имеем $b > (10^{17} \div 10^{19}) \pi / |\Delta\varphi|$.

А. И. КОЛЯДИН

АНОМАЛЬНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СТЕКЛЕ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 7 I 1956)

Релеевское рассеяние света в стекле изучалось менее, чем в других прозрачных и мутных средах, хотя оно представляет интерес не только в связи с природой стеклообразного состояния, но и как имеющее не совсем обычный характер. Впервые Д. И. Левин⁽¹⁾ заметил, что опалесцирующее натровоборосиликатное стекло обнаруживает аномально высокую степень зависимости рассеяния от длины волны первичного пучка. М. М. Гуревич⁽²⁾, производивший количественные измерения интегрального по всем направлениям коэффициента рассеяния этого стекла, находит, что он пропорционален λ^{-8} . Нами определялись индикатрисы рассеяния света различных длин волн видимого спектра в образцах натровоборосиликатного стекла с опалесценцией, различавшейся более чем в 1000 раз.

Через образец, имевший форму сферического слоя, вдоль диаметра пропускался пучок поляризованного света от лампы накаливания или монохроматора, освещенного ртутной дугой СВДШ-250. Визуальным фотометром, поворачивавшимся вокруг образца, измерялось отношение яркости пучка в рассеянном свете, приведенное к единице толщины пучка в направлении просмотра, и яркости белого матового экрана, освещенного тем же пучком перпендикулярно к поверхности экрана. В наиболее сильно опалесцирующих образцах удавалось измерить рассеяние только в зеленом, желтом и красном свете; при освещении же фиолетовым светом вследствие многократного рассеяния образец светился весь и оказывался почти непрозрачным для первичного пучка. В образце, опалесцирующем менее других, наоборот, ввиду малости не удавалось измерить рассеяние в красном свете и определялись индикатрисы рассеяния желтых, зеленых и фиолетовых лучей. Кривые экстраполировались к 0 и 180° с учетом того обстоятельства, что в этих направлениях коэффициент рассеяния не должен зависеть от ориентировки поляризации первичного луча и вместе с тем должен иметь максимум или минимум.

Все полученные кривые носили один и тот же характер, указывающий, что подавляющее количество энергии рассеивается в заднюю полусферу. Когда первичный пучок был поляризован в плоскости рассеяния, индикатрисы на участке от 0 до 180° монотонно возрастали. Если пучок был поляризован перпендикулярно плоскости рассеяния, индикатрисы проходили через минимум, который во всех случаях находился при угле рассеяния $\varphi = 90^\circ$. В слабо опалесцирующих образцах яркость в минимуме падала почти до нуля; в тех же случаях, когда общая интенсивность рассеяния оказывалась достаточно высокой, при наблюдении под углом 90° первичный пучок только переставал выделяться на фоне общего свечения образца обусловленного многократным рассеянием. Если из измеренных яркостей пучка вычесть яркость фона, затем для каждого образца и каждой ориентировки поляризатора построить графики зависимости от угла отношений полученных разностей для любых двух длин волн, то в этих графиках нельзя усмотреть никакого систематического хода. Отсюда следует, что, подобно

формуле Релея, функцию рассеяния в нашем стекле можно представить в виде произведения выражения, содержащего длину волны и все величины, характеризующие среду, на угловой фактор. Это означает, что кривые рассеяния для разных длин волн в любом образце можно совместить между собой умножением всех ординат на множители, не зависящие от угла, что и было сделано. На рис. 1 А представлена типичная пара кривых (*a* и *b*), полученных для образца со средней опалесценцией. Точки на гра-

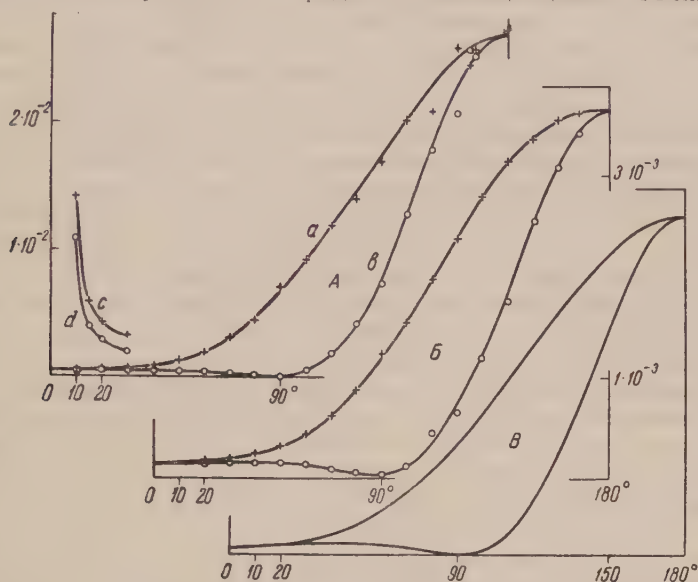


Рис. 1

фике представляют средние из измеренных яркостей рассеяния для желтой линии ртути и наилучшим образом совмещенных с ними яркостей рассеяния желтой и фиолетовой линий. Масштаб ординат слева указан для желтой линии. Индикатрисы рассеяния фиолетовых и желтых лучей получаются из приведенных на рис. 1 А умножением ординат, соответственно, на 10,2 и 0,6. Первоначальные кривые в минимуме доходят не до нуля, а лишь до уровня фона, который для желтой линии составлял около $1/5$, зеленой $1/3$ и фиолетовой 1,0 от яркости пучка в направлении $\varphi = 10^\circ$.

На рис. 1 Б представлены индикатрисы рассеяния другого образца, определявшиеся на установке с вольфрамовой лампой и интерференционным фильтром ($\lambda_{\text{макс}} = 562 \text{ м}\mu$).

Различие в кривых рассеяния лучей различных длин волн в исследованных образцах с разной степенью опалесценции заключалось в следующем.

1. Интенсивность рассеяния, если ее оценивать по высоте ординаты верха кривой при $\varphi = 90^\circ$, менялась в 1300 раз.
2. Отношение яркости света, рассеянного назад, и яркости света, рассеянного вперед, менялось от 5,5 до 55, причем наибольшей величины оно достигало у образцов с средней степенью опалесценции.
3. У двух наименее опалесцирующих образцов под малыми углами наблюдалось относительное увеличение рассеяния, тем более ясно выраженное, чем меньше было (в зависимости от длины волны и прозрачности образца) общее рассеяние. На рис. 1 А (*c* и *d*) показан в 10-кратном масштабе начальный участок индикатрис зеленой линии ртути в самом прозрачном образце. Последняя особенность не является типичной для изучаемого явления; она может лежать в существе дела, но может также являться систематической ошибкой, вызванной попаданием в фотометр, установленный под малым углом, света, рассеянного поверхностью образца, поляроидом

и другими оптическими деталями, находящимися на пути первичного пучка. Эта ошибка теряется в световом потоке, рассеянном заметно опалесцирующим стеклом, но существенно искажает результат при слабой опалесценции образца.

Полученные результаты противоречат известной теории классического (некомбинационного) рассеяния, которая охватывает как явления в мутных средах, так и рассеяние, вызванное молекулярными флуктуациями. Теория утверждает, что, как правило, индикатриса должна быть симметричной или вытянутой вперед. Вытянутая назад индикатриса может иметь место в двух случаях: либо когда частицы малы, а их показатель преломления очень велик (поглощающие и абсолютно отражающие частицы), либо когда он, длина волны и размер частиц удовлетворяют определенным резонансным соотношениям ⁽³⁾. В стекле могут выпадать только окислы и соли с отрицательным показателем преломления, близким к единице; условия же резонанса не могут соблюдаться одновременно во всей видимой области спектра. Кроме того, ни величина асимметрии наших индикатрис, ни угол максимальной поляризации не согласуются с предсказаниями теории. В работе ⁽⁴⁾ предусматривается возможность преимущественного рассеяния назад и спектральной зависимости вида λ^{-m} , где $m < 4$, однако выведенные формулы также не соответствуют нашим результатам.

Рассмотрим интерференцию колебаний, излучаемых двумя диполями, расположенными на малом по сравнению с λ расстоянии a друг от друга вдоль первичного луча и колеблющимися с равными амплитудами и разностью фаз δ перпендикулярно первичному лучу. Если оба диполя колеблются перпендикулярно плоскости рассеяния, то интенсивность излучения в зависимости от угла будет меняться как $\cos^2(\pi a/\lambda \cos \varphi + \delta/2)$. Для колебаний, ориентированных в плоскости рассеяния, в силу поперечности световых волн добавится еще множитель $\cos^2 \varphi$. Задавшись каким-нибудь значением отношения a/λ , нетрудно найти δ , дающее любое желаемое отношение интенсивностей излучения при $\varphi = 0$ и $\varphi = \pi$. На рис. 1 *B* представлены графики этих функций при $a/\lambda = 0,01$ и $\delta = 0,973 \pi$. Два диполя, колеблющиеся с разностью фаз, близкой к π , являются аппроксимацией системы зарядов, у которой амплитуда квадрупольных колебаний значительно превосходит амплитуду дипольных.

Сходство последних кривых с экспериментальными индикатрисами наводит на мысль, что рассеивающие частицы в стекле ведут себя подобно квадрупольным, либо, в противоположность другим мутным средам, в их излучении квадрупольная компонента превалирует над дипольной. Для изолированной частицы последнее предположение маловероятно, но если принять во внимание интерференцию излучений многих частиц, оно делается более правдоподобным. Появление этих частиц в результате диффузии молекул, выпадающей фазы в твердом стекле приводит к заключению, что их размеры должны быть более однородны, а пространственное распределение более равномерно, нежели размеры и распределение частиц в газообразных и жидких рассеивающих средах. Некоторые соображения позволяют предполагать, что размеры рассеивающих частиц в натровоборосиликатном стекле могут быть от десятков до сотен ангстрем, расстояния между ними того же порядка, а число их в объеме λ^3 очень велико. Как можно думать, роль интерференции заключается в ослаблении интенсивности излучений отдельных частиц во всех направлениях, кроме направления первичного луча, подобно тому как интерференцией излучений отдельных молекул объясняется прямолинейное распространение света в однородной нерассеивающей среде. Уничтожаться в первую очередь будет дипольная компонента рассеянного потока, так как дипольные моменты частиц будут одинаковы в той же мере, как и их объемы; квадрупольные же моменты могут различаться значительно, так как на них скорее будут сказываться малые изменения объема и индивидуальные свойства отдельных частиц. Так могут осуществиться условия, при которых квадрупольная компонента рассеяния

кажется превалирующей. Излучение квадрупольно пропорционально 8-й степени частоты; тем самым сразу объясняется и спектральная зависимость рассеяния в натровоборосиликатном стекле.

Изложенные соображения являются первой попыткой качественного объяснения наблюдаемой аномалии. Возможны и другие объяснения, например, можно пытаться связать ее с излучением магнитного диполя. Однако и в этом случае необходимо предположить ослабление вследствие интерференции компоненты, соответствующей электрическому диполю.

Аномальная индикатриса наблюдается и у некоторых других стекол, причем как раз у тех, у которых рассеяние можно приписать выпадению второй фазы. С другой стороны, тяжелый флинт, состоящий почти целиком из кремнезема и окиси свинца, рассеивает вперед и назад приблизительно одинаково. Это означает, что здесь рассеяние обусловлено не разделением стекла на две фазы, а статистическими флуктуациями концентрации окиси свинца того же рода, какие предполагаются в молекулярной теории рассеяния.

Если расчеты и дальнейшие эксперименты подтвердят наши предположения о роли интерференции, то аномальное рассеяние, характеризующееся высокой степенью зависимости от длины волны и вытянутой назад индикатрисой, можно ожидать и в других мутных средах, а именно в тех, которые из-за малости, однородности размеров и равномерности распределения рассеивающих частиц приближаются к сплошным, оптически однородным телам.

Поступило
21 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. И. Левин, Сборн. Строение стекла, Тр. совещ. по теории строения стекла, 9—27 XI 1953 г., Л., 1955. ² М. М. Гуревич, ЖТФ, 23, 986 (1953). ³ К. С. Шифрин, Рассеяние света в мутной среде, 1951. ⁴ Н. Mueller, Proc. Roy. Soc., 166, 25 (1938).

Г. Д. МИХАЙЛОВ

ИСКАЖЕНИЕ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН КОНЕЧНОЙ АМПЛИТУДЫ В ВЯЗКОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 16 I 1956)

Запишем известные уравнения гидродинамики вязкой жидкости для одномерной задачи.

Уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho u) = 0; \quad (1)$$

уравнение движения

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho u^2 + p - \mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) = 0, \quad (2)$$

где $\mu = (4/3 \eta + \xi)$; η — коэффициент сдвиговой вязкости; ξ — коэффициент объемной вязкости.

Уравнение состояния возьмем в изоэнтропическом виде

$$\frac{\partial p}{\partial x} = c^2(\rho) \frac{\partial \rho}{\partial x}, \quad (3)$$

где $c^2(\rho)$ — некоторая функция плотности ρ .

Для получения уравнений акустики первого и второго приближения воспользуемся удобным способом разложения следующих переменных в ряд по степеням малого параметра

$$\begin{aligned} p &= p_0 + s p_1 + s^2 p_2 + \dots; & p &= p_0 + s p_1 + s^2 p_2 + \dots; \\ u &= u_1 + s u_2 + s^2 u_3 + \dots; \\ c^2(\rho) &= c_0^2 + 2c_0 \left(\frac{\partial c_0}{\partial \rho_0} \right) \rho_1 s + \left[h_1^2 \rho_1^2 + 2c_0 \left(h_1 \rho_2 + \frac{h_2 \rho_1}{2} \right) \right] s^2 + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $h_1 = \left(\frac{\partial c_0}{\partial \rho_0} \right)$, $h_2 = \left(\frac{\partial^2 c_0}{\partial \rho_0^2} \right)$.

После соответствующих преобразований ⁽¹⁾ получим известные уравнения акустики первого приближения

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial u_1}{\partial x} = 0; \quad \rho_0 \frac{\partial u_1}{\partial t} = -c_0^2 \frac{\partial \rho_1}{\partial x} + b \nu_0 \rho_0 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2}, \quad (5)$$

где $b = (4/3 + \nu'_0 / \nu_0)$; $\nu_0 = \eta / \rho_0$; $\nu'_0 = \xi / \rho_0$.

Уравнения второго приближения будут иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial u_2}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_1 u_1) &= 0; \\ \rho_0 \frac{\partial u_2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} (\rho_1 u_1) + \rho_0 \frac{\partial u_1^2}{\partial x} &= -c_0 \left(\frac{\partial c_0}{\partial \rho_0} \right) \frac{\partial \rho_1^2}{\partial x} - c_0^2 \frac{\partial \rho_2}{\partial x} + b \nu_0 \rho_0 \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Полагая далее

$$\rho_2 = \rho_{11} + \frac{1}{2} \left(\frac{c_0^2 \rho_1^2}{\rho_0} + \rho_0 u_1^2 \right) \quad (7)$$

делая соответствующие исключения и замену членов в (5), найдем

$$\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} - c_0^2 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} - b v_0 \frac{\partial^3 u_1}{\partial x^2 \partial t} = 0; \quad \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial t^2} - c_0^2 \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial x^2} - b v_0 \frac{\partial^3 \rho_1}{\partial x^2 \partial t} = 0. \quad (8)$$

Проделив такие же операции над (6), получим:

$$L_0 \rho_{11} = -m_1 \frac{\partial}{\partial t} \left(u_1 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} \right) + g \rho_0 \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial x^2} + \rho_0 \frac{\partial^2 u_1^2}{\partial x^2} + \\ + m_2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(u_1 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} \right) - b v_0 \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_1 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} \right). \quad (9)$$

Здесь для краткости записи через L_0 обозначен линейный дифференциальный оператор $L_0 = \frac{\partial^2}{\partial t^2} - c_0^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - b v_0 \frac{\partial^3}{\partial x^2 \partial t}$, $m_1 = \frac{b v_0}{c_0^2} \rho_0$; $g = \frac{c_0}{\rho_0} \left(\frac{\partial c_0}{\partial \rho_0} \right)$; $m_2 = \frac{b^2 v_0^2 \rho_0}{c_0^2}$.

Проведем дальнейшую оценку членов, стоящих в правой части (9), применительно к условиям акустики. Известно, что уравнения (8) имеют решения для монохроматической волны, распространяющейся в вязкой среде:

$$u_1 = A_1 e^{-\alpha_1 x} \cos \omega_1 \left(t - \frac{x}{c_0} \right), \quad \rho_1 = B_1 e^{-\alpha_1 x} \cos \omega_1 \left(t - \frac{x}{c_0} \right), \quad (10)$$

где A_1 и B_1 — соответственно, амплитуда скорости смещения и амплитуда плотности.

Оценивая относительную величину каждого члена, стоящего в правой части уравнения (9), при помощи (10), найдем для случая вязкой жидкости

$$L_0 u_2 = - \frac{\partial^2}{\partial x \partial t} (g \rho_1^2 + u_1^2), \quad (11)$$

$$L_0 \rho_{11} = \rho_0 \frac{\partial^2}{\partial x^2} (g \rho_1^2 + u_1^2), \quad (12)$$

т.е., учитывая (5) и (10), получим связь между амплитудами скорости смещения и плотности в виде

$$A_1 = B_1 (c_0 / \rho_0). \quad (13)$$

Поставим теперь себе задачу найти звуковое давление второго приближения для двух случаев: 1) когда в вязкой среде в начале координат возбуждается гармонический источник звука на одной частоте ω_1 ; 2) когда тот же источник звука возбуждается на двух различных частотах ω_1 и ω_2 .

Приступим к решению первой задачи. Используя (3) и (4), найдем выражение для давления второго приближения

$$\frac{\partial p_2}{\partial x} = c_0^2 \frac{\partial \rho_2}{\partial x} + c_0 \left(\frac{\partial c_0}{\partial \rho_0} \right) \frac{\partial \rho_1^2}{\partial x} \quad (14)$$

или

$$p = c_0^2 \rho_{11} + S_0 \rho_1^2. \quad (15)$$

Найдем выражение для ρ_{11} . Для этой цели воспользуемся уравнением (12) и выражениями (10) и (13). Тогда

$$L_0 \rho_{11} = k_0 e^{-2\alpha_1 x} \cos 2\omega_1 \left(t - \frac{x}{c_0} \right), \quad (16)$$

где $k_0 = b\nu_0/\rho_0$. Решение уравнения (16) дает

$$\rho_{11} = C e^{-4\alpha_1 x} \cos 2\omega_1 \left(t - \frac{x}{c_0} \right) - M_0 e^{-2\alpha_1 x} \sin 2\omega_1 \left(t - \frac{x}{c_0} \right).$$

Положим произвольную постоянную $C = +iC_*$, где C_* — действительная величина. Тогда

$$\rho_{11} = (C_* e^{-4\alpha_1 x} + M_0 e^{-2\alpha_1 x}) \sin \left[2\omega_1 \left(t - \frac{x}{c_0} \right) + \pi \right]. \quad (17)$$

Подставив (17) и ρ_1 (10) в (15) и учитывая, что величиной S_0 можно пренебречь, найдем

$$p_2 = c_0^2 (M_0 e^{-2\alpha_1 x} + C_* e^{-4\alpha_1 x}) \sin \left[2\omega_1 \left(t - \frac{x}{c_0} \right) + \pi \right].$$

Для определения C_* используем граничное условие: при $x = 0$ $p_2 = 0$ (т. е. в начале координат источник колеблется гармонически). Тогда для избыточного давления в бегущей волне второй гармоники найдем:

$$p_2 = p_{02} (e^{-2\alpha_1 x} - e^{-4\alpha_1 x}) \sin \left[2\omega_1 \left(t - \frac{x}{c_0} \right) + \pi \right], \quad (18)$$

где

$$p_{02} = \frac{B_1 B_2}{4\alpha_1} \left[\left(\frac{\partial c_0}{\partial \rho_0} \right) + \frac{c_0}{\rho_0} \right].$$

Перейдем ко второй части задачи. Пусть источник звука, находящийся в начале координат, колеблется на двух частотах ω_1 и ω_2 ($\omega_1 < \omega_2$). Тогда решение волновых уравнений первого приближения (8) можно представить в виде суммы двух волн:

$$\begin{aligned} u_1 &= u'_1 + u''_1 = A_1 e^{-\alpha_1 x} \cos \omega_1 \left(t - \frac{x}{c_0} \right) + A_2 e^{-\alpha_2 x} \cos \omega_2 \left(t - \frac{x}{c_0} \right); \\ \rho_1 &= \rho'_1 + \rho''_1 = B_1 e^{-\alpha_1 x} \cos \omega_1 \left(t - \frac{x}{c_0} \right) + B_2 e^{-\alpha_2 x} \cos \omega_2 \left(t - \frac{x}{c_0} \right). \end{aligned} \quad (19)$$

Подставив (19) в (12) и удерживая только перекрестные члены найдем

$$\begin{aligned} L_0 \rho_{11} &= 2\pi_0 \frac{\partial^2 \rho'_1 \rho''_1}{\partial x^2} = N_1 e^{-\alpha x} \cos (\omega_1 - \omega_2) \left(t - \frac{x}{c_0} \right) + \\ &+ N_2 e^{-\alpha x} \cos (\omega_1 + \omega_2) \left(t - \frac{x}{c_0} \right). \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь

$$N_1 = -\frac{B_1 B_2 (\omega_1 - \omega_2)^2}{c_0} \left[\left(\frac{\partial c_0}{\partial \rho_0} \right) + \frac{c_0}{\rho_0} \right]; \quad N_2 = -\frac{B_1 B_2 (\omega_1 + \omega_2)^2}{c_0} \left[\left(\frac{\partial c_0}{\partial \rho_0} \right) + \frac{c_0}{\rho_0} \right].$$

Решая (20), получим для плотности разностной и суммарной волн выражения

$$\begin{aligned} \rho_{11}^{(2)} &= \pi_1 e^{-\alpha_r x} \cos (\omega_1 - \omega_2) \left(t - \frac{x}{c_0} \right) - N_1^0 e^{-\alpha x} \sin (\omega_1 - \omega_2) \left(t - \frac{x}{c_0} \right), \\ \rho_{11}^{(2)} &= \pi_2 e^{-\alpha_s x} \cos (\omega_1 + \omega_2) \left(t - \frac{x}{c_0} \right) - N_2^0 e^{-\alpha x} \sin (\omega_1 + \omega_2) \left(t - \frac{x}{c_0} \right), \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_1 + \alpha_2 = \alpha_1 (1 + n^2); \quad \alpha_r = \alpha_1 (1 - n^2); \quad \alpha_s = \alpha_1 (1 + n^2); \quad \alpha_1 = b\nu_0 \omega_1^2 / 2c_0; \\ n &= \omega_2 / \omega_1. \end{aligned}$$

Подставив (21) в (15), найдем *

$$p_r = c_0^2 \left[\pi_1 e^{-\alpha_r x} \cos(\omega_1 - \omega_2) \left(t - \frac{x}{c_0} \right) - N_1^0 e^{-\alpha x} \sin(\omega_1 - \omega_2) \left(t - \frac{x}{c_0} \right) \right],$$

$$p_s = c_0^2 \left[\pi_2 e^{-\alpha_s x} \cos(\omega_1 + \omega_2) \left(t - \frac{x}{c_0} \right) - N_2^0 e^{-\alpha x} \sin(\omega_1 - \omega_2) \left(t - \frac{x}{c_0} \right) \right].$$

Положив произвольные постоянные $\pi_1 = -iN_1^0$ и $\pi_2 = -iN_2^0$, получим выражение избыточного давления в бегущих комбинационных волнах, соответственно, для разностной и суммарной частот:

$$p_r = p_{0r} (e^{-\alpha_r x} - e^{-\alpha x}) \sin(\omega_1 - \omega_2) \left(t - \frac{x}{c_0} \right),$$

$$p_s = p_{0s} (e^{-\alpha x} - e^{-\alpha_s x}) \sin[(\omega_1 + \omega_2) \left(t - \frac{x}{c_0} \right) + \pi], \quad (22)$$

где

$$p_{0r} = \frac{B_1 B_2 (\omega_1 - \omega_2)}{2\alpha_r} \left[\left(\frac{\partial c_0}{\partial \rho_0} \right) + \frac{c_0}{\rho_0} \right]; \quad p_{0s} = \frac{B_1 B_2 (\omega_1 + \omega_2)}{2\alpha_s} \left[\left(\frac{\partial c_0}{\partial \rho_0} \right) + \frac{c_0}{\rho_0} \right]. \quad (23)$$

Слагаемые в квадратных скобках (23) и (18) указывают на причины происхождения гармоник и комбинационных волн в среде.

Делая соответствующие операции над (18) и (22), определим, что амплитуда давления второго приближения имеет максимум по пространству. Положение максимума связывается с коэффициентом поглощения основной волны соответственно для второй гармоники, разностной и суммарной частот так:

$$x_2 = \frac{\ln 2}{2\alpha_1}; \quad x_r = \frac{\ln[(1+n^2)/(1-n^2)]}{2n\alpha_1}; \quad x_s = \frac{\ln[(1+n)^2/(1+n^2)]}{2n\alpha_1}.$$

Из сравнения следует, что $x_r > x_s$, т. е. максимум суммарной частоты находится ближе к излучателю.

В результате анализа можно сделать некоторые выводы.

1. Фенологическая точка зрения на распространение и взаимодействие волн предсказывает максимум интенсивности по пространству как для гармоник, так и для комбинационных волн.

2. Положение максимумов при заданной частоте определяется в основном вязкостью среды.

3. Используя, например, (18), легко показать, что при малой вязкости или на небольших расстояниях от источника ($\alpha_1 x \ll 1$) получается известное выражение для второго приближения (2). Действительно, разлагая выражение в круглых скобках по $\alpha_1 x$, найдем $p_2 = k_0 x \sin[2\omega_1(t - x/c_0) + \pi]$.

4. Наоборот, при очень большой вязкости или вдали от источника ($\alpha_1 x \gg 1$) получается решение в виде $p_2 = k_0 e^{-2\alpha_1 x} \sin[2\omega_1(t - x/c_0) + \pi]$.

5. Если в исходных уравнениях считать вязкость величиной второго порядка малости, то легко получить выражение для давления второй гармоники в виде $p_2 = p_{02} (1 - e^{-4\alpha_1 x}) \sin 2\omega_1(t - x/c_0)$.

Приведенные соображения легко распространить и на комбинационные волны.

6. Сравнение расчетов дает качественное совпадение с экспериментом (3).

Поступило
10 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ C. Eckart, Phys. Rev., 73, No. 1 (1948). ² H. Lamb, Dynamical Theory of Sound, p. 183. ³ Г. Д. Михайлов, ЖЭТФ, 30, № 6 (1956).

* С учетом того, что $N_1^0 \gg S_0 B_1 B_2$ и $N_2^0 \gg S_0 B_1 B_2$.

Р. Л. СТРАТОНОВИЧ

КАЛИБРОВОЧНО-ИНВАРИАНТНЫЙ АНАЛОГ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВИГНЕРА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 17 I 1956)

Известное распределение Вигнера (1^{-3}) определяется равенством

$$\omega_1(p, q) = (2\pi)^{-n} \int e^{-i\tau p} \left(q + \frac{\tau}{2}, q - \frac{\tau}{2} \right) d\tau, \quad (1)$$

где $\rho(x, x')$ — матрица плотности: $\rho(x, x') = \overline{\psi(x) \psi^*(x')}$; p и q могут обозначать как пространственный вектор ($n = 3$), так и релятивистский 4-вектор ($n = 4$); выбрана система единиц $\hbar = 1$, $c = 1$. Распределением (1) формально можно пользоваться в случае наличия внешнего электромагнитного поля, когда импульс p характеризуется не только скоростью v и массой m частицы, но и значением электромагнитных потенциалов:

$$p = P + eA(q) \quad (P = mv). \quad (2)$$

Скорость v и импульс P , имея конкретный физический смысл, являются калибровочно-инвариантными понятиями; однако, как следует из (2), импульс p не является таковым. Поэтому от (1) целесообразно перейти к распределению $\omega_2(P, q) = \omega_1(P + eA, q)$ для калибровочно-инвариантных величин. Естественно потребовать, чтобы распределение $\omega_2(P, q)$ было калибровочно-инвариантным. Однако это не имеет места, так как

$$\int \exp \left\{ -i\tau \left[p + \frac{\partial}{\partial q} f(q) \right] + i \left[f \left(q + \frac{\tau}{2} \right) - f \left(q - \frac{\tau}{2} \right) \right] \right\} \rho d\tau \neq \int e^{-i\tau p} \rho d\tau. \quad (3)$$

Следовательно, чтобы получить калибровочно-инвариантное распределение $\omega(P, q)$, следует произвести изменение основной формулы (1). Указанная формула эквивалентна следующему определению локальных моментов импульса p :

$$\begin{aligned} \langle p_{k_1} \dots p_{k_s} \rangle_q &\equiv \int p_{k_1} \dots p_{k_s} \omega_1(p, q) dp = \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial i\tau_{k_1}} \dots \frac{\partial}{\partial i\tau_{k_s}} \rho \left(q + \frac{\tau}{2}, q - \frac{\tau}{2} \right) \right]_{\tau=0}. \end{aligned} \quad (4)$$

Аналогично этому отыскание инвариантной функции $\omega(P, q)$ эквивалентно нахождению инвариантного способа определения локальных моментов

$$\langle P_{k_1} \dots P_{k_s} \rangle_q \equiv \int P_{k_1} \dots P_{k_s} \omega(P, q) dP. \quad (5)$$

Исследуем, как преобразуется (4) при калибровочном преобразовании

$$A \rightarrow A + \frac{1}{e} \left[\frac{\partial}{\partial q} f \right]; \quad \rho(x, x') \rightarrow e^{if(x) - if(x')} \rho(x, x'). \quad (6)$$

Используя равенство

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial i\tau} e^{if(q+\tau/2)-if(q-\tau/2)} = \\ & = e^{if(q+\tau/2)-if(q-\tau/2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial i\tau} + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial}{\partial q} \left(f \left(q + \frac{\tau}{2} \right) + f \left(q - \frac{\tau}{2} \right) \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (7)$$

убеждаемся, что для достижения инвариантности моментов достаточно произвести замену оператора $\partial/\partial i\tau$ на оператор $\partial/\partial i\tau - \frac{e}{2} A \left(q + \frac{\tau}{2} \right) - \frac{e}{2} A \left(q - \frac{\tau}{2} \right)$. Поэтому постулируем следующий калибровочно-инвариантный способ определения локальных моментов (5):

$$\begin{aligned} \langle P_{k_1} \dots P_{k_s} \rangle_q &= \left[\left(\frac{\partial}{\partial i\tau_{k_1}} - \frac{e}{2} A_{k_1} \left(q + \frac{\tau}{2} \right) - \frac{e}{2} A_{k_1} \left(q - \frac{\tau}{2} \right) \right) \dots \right. \\ & \left. \left(\frac{\partial}{\partial i\tau_{k_s}} - \frac{e}{2} A_{k_s} \left(q + \frac{\tau}{2} \right) - \frac{e}{2} A_{k_s} \left(q - \frac{\tau}{2} \right) \right) \rho \left(q + \frac{\tau}{2}, q - \frac{\tau}{2} \right) \right]_{\tau=0}. \end{aligned} \quad (8)$$

Суммированием полученных выражений находим характеристическую функцию локального распределения:

$$\theta_q(t) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!} \sum_{k_1, \dots, k_s=1}^n it_{k_1} \dots it_{k_s} \langle P_{k_1} \dots P_{k_s} \rangle_q = [\theta(t, \tau)]_{\tau=0}, \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} \theta(t, \tau) &= \exp \left\{ it \left[\frac{\partial}{\partial i\tau} - \frac{e}{2} A \left(q + \frac{\tau}{2} \right) - \frac{e}{2} A \left(q - \frac{\tau}{2} \right) \right] \right\} \times \\ & \times \rho \left(q + \frac{\tau}{2}, q - \frac{\tau}{2} \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Для отыскания явного вида функции (10) выведем дифференциальное уравнение, которому она подчиняется. Произведем вариацию вектора t , изменяя его длину, но не направление: $\delta t = \varepsilon t |t|^{-1} = \varepsilon n$. При такой вариации имеет место коммутативность оператора в экспоненте (10) с его вариацией. Пользуясь этим, получаем

$$n \frac{\partial}{\partial t} \theta = \left\{ n \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{ie}{2} n \left[A \left(q + \frac{\tau}{2} \right) + A \left(q - \frac{\tau}{2} \right) \right] \right\} \theta. \quad (11)$$

Найденное дифференциальное уравнение следует решать с граничным условием

$$|\theta(t, \tau)|_{t=0} = \rho \left(q + \frac{\tau}{2}, q - \frac{\tau}{2} \right). \quad (12)$$

Применяя обычный метод решения линейного уравнения в частных производных первого порядка, находим

$$\begin{aligned} \theta(t, \tau) &= \exp \left\{ -\frac{ie}{2} \int_0^t \left[A \left(q + \frac{t+\tau-n\xi}{2} \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + A \left(q - \frac{t+\tau-n\xi}{2} \right) \right] d\xi \right\} \rho \left(q + \frac{t+\tau}{2}, q - \frac{t+\tau}{2} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Особый интерес представляет граничное значение (9), которое согласно (13) равно

$$\theta_q(t) = \exp \left\{ -\frac{ie}{2} t \int_{-1}^1 A \left(q + \frac{\eta t}{2} \right) d\eta \right\} \rho \left(q + \frac{t}{2}, q - \frac{t}{2} \right). \quad (14)$$

Отсюда, производя обращение, находим плотность распределения

$$w(P, q) = \\ = (2\pi)^{-n} \int \exp \left\{ -it \left[P + \frac{e}{2} \int_{-1}^1 A \left(q + \frac{\eta t}{2} \right) d\eta \right] \right\} \rho \left(q + \frac{t}{2}, q - \frac{t}{2} \right) dt. \quad (1)$$

Калибровочная инвариантность полученного распределения подтверждается также прямым рассмотрением.

Если ввести в рассмотрение «калибровочно-инвариантную матрицу плотности»

$$\rho_{in}(x, x') = e^{-i\Phi(x, x')} \rho(x, x'); \quad (1) \\ \Phi(x, x') = \frac{e}{2} (x - x') \int_{-1}^1 A \left(\frac{x + x' + \eta(x - x')}{2} \right) d\eta = e \int_{x'}^x A_\mu(dx)^\mu,$$

то она будет связана с $w(P, q)$ обычным преобразованием Вигнера (1). Найдем, какое уравнение для $w(P, q)$ вытекает из волнового уравнения

$$\hat{F}\rho = 0; \quad \hat{F} = F \left(\frac{\partial}{\partial ix} - eA(x) \right) \equiv F \left(\frac{\partial}{\partial ix_\mu} - eA_\mu(x) \right). \quad (1)$$

Учитывая вид функции $\Phi(x, x')$, после ряда преобразований приходим к соотношению

$$\left(\frac{\partial}{\partial ix_\mu} - eA_\mu(x) \right) e^{i\Phi(x, x')} = e^{i\Phi(x, x')} \left(\frac{\partial}{\partial ix_\mu} - \frac{e}{2} (x_\lambda - x'_\lambda) \int_{-1}^1 H_{\lambda\mu} \frac{1+\eta}{2} d\eta \right) \rho_{in} = 0. \quad (1) \\ (H_{\lambda\mu} = \partial_\lambda A_\mu - \partial_\mu A_\lambda),$$

из которого следует

$$F \left(\frac{\partial}{\partial ix_\mu} - eA_\mu \right) \rho = e^{i\Phi} F \left(\frac{\partial}{\partial ix_\mu} - \frac{e}{2} (x_\lambda - x'_\lambda) \int_{-1}^1 H_{\lambda\mu} \frac{1+\eta}{2} d\eta \right) \rho_{in} = 0. \quad (1)$$

Переходя к переменным $t = x - x'$ и $q = (x + x')/2$, а также к $w(P, q)$ полученное уравнение можно записать

$$F \left(\frac{\partial}{\partial it_\mu} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial iq_\mu} - \right. \\ \left. - \frac{e}{2} t_\lambda \int_{-1}^1 H_{\lambda\mu} \left(q + \frac{t\eta}{2} \right) \frac{1+\eta}{2} d\eta \right) \rho_{in} \left(q + \frac{t}{2}, q - \frac{t}{2} \right) = 0; \quad (2) \\ F \left(P_\mu + \frac{\hbar}{2i} \frac{\partial}{\partial q_\mu} - \frac{e}{2} i\hbar \frac{\partial}{\partial P_\lambda} \int_{-1}^1 H_{\lambda\mu} \left(q + \frac{i\hbar\eta}{2} \frac{\partial}{\partial P} \right) \frac{1+\eta}{2} d\eta \right) w(P, q) = 0. \quad (2)$$

В последнем уравнении в целях наглядности выписана постоянная характеризующая квантовые эффекты.

Рассмотрим для примера релятивистский случай частиц нулевой спина, когда $F(P_\mu) = P^2 - m^2$. Мнимая часть уравнения (21) дает уравнение движения, которое, если удерживать первые члены разложения по

будет иметь вид

$$\begin{aligned} & \left\{ P_\lambda \frac{\partial}{\partial q_\lambda} + e P_\lambda H_{\mu\lambda}(q) \frac{\partial}{\partial P_\mu} + \frac{e\hbar^2}{48} \left[\frac{\partial H_{\mu\lambda}(q)}{\partial q_\rho \partial q_\lambda} \right] \frac{\partial^2}{\partial P_\mu \partial P_\rho} + \right. \\ & + \frac{e\hbar^2}{8} \left[\frac{\partial H_{\mu\lambda}(q)}{\partial q_\rho} \right] \frac{\partial^2}{\partial P_\mu \partial P_\rho} \frac{\partial}{\partial q_\lambda} + \frac{e^2 \hbar^2}{8} \left[\frac{\partial H_{\mu\lambda}(q)}{\partial q_\rho} \right] H_{\nu\lambda} \frac{\partial^3}{\partial P_\mu \partial P_\rho \partial P_\nu} - \\ & \left. - \frac{e\hbar^2}{24} P_\lambda \left[\frac{\partial^2 H_{\mu\lambda}(q)}{\partial q_\rho \partial q_\nu} \right] \frac{\partial^3}{\partial P_\nu \partial P_\rho \partial P_\nu} + O(\hbar^4) \right\} \omega(P, q) = 0. \end{aligned} \quad (22)$$

При $\hbar \rightarrow 0$ это уравнение переходит в некантовое релятивистское кинетическое уравнение с лоренцовой силой. Реальная часть (21) дает дополнительное уравнение

$$\begin{aligned} & \left\{ P_\lambda^2 - m^2 - \frac{e\hbar^2}{16} \left[\frac{\partial H_{\mu\lambda}(q)}{\partial q_\lambda} \right] \frac{\partial}{\partial P_\mu} - \frac{\hbar^2}{4} \frac{\partial^2}{\partial q_\lambda^2} - \right. \\ & \left. - \frac{\hbar^2}{4} e^2 H_{\mu\lambda} H_{\nu\lambda} \frac{\partial^2}{\partial P_\mu \partial P_\nu} + O(\hbar^4) \right\} \omega(P, q) = 0, \end{aligned} \quad (23)$$

касающееся соотношений между четырьмя компонентами импульса и переходящее в некантовом случае в тривиальное соотношение $P^2 - m^2 = 0$. Кантовое усложнение обязано эффекту неопределенности Гейзенберга.

Результаты настоящей работы позволяют определить не только локальные средние, но и средние для данного момента времени, другими словами, средние для выбранной пространственно-подобной гиперповерхности σ :

$$\begin{aligned} \langle f(P, q) \rangle_\sigma &= m^{-1} \int_\sigma \omega(P, q) f(P, q) P_\nu d^3\sigma d^4P = \\ &= m^{-1} \int_\sigma \omega(P, q) f(P, q) \delta(G(q)) P \frac{\partial}{\partial q} G(q) d^4q d^4P, \end{aligned} \quad (24)$$

где ν — вектор нормали к σ ; функция $G(q)$ подобрана так, чтобы $G(q) = 0$ было уравнением поверхности σ . Подставляя в (24) равенство (15), а также соответствующие выражения для оператора $f(x, x')$:

$$f(P, q) = \int e^{-i(x-x')P - i\Phi(x, x')} \delta\left(\frac{x+x'}{2} - q\right) f(x, x') d^4x d^4x', \quad (25)$$

получаем

$$\begin{aligned} \langle f(x, x') \rangle_\sigma &= \int \left\{ \frac{1}{2} \rho(x, x') \left(\frac{\partial}{\partial i x'_\mu} - e A_\mu(x') \right) f(x', x) + \right. \\ &+ \frac{1}{2} f(x', x) \left(\frac{\partial}{\partial i x_\mu} - e A_\mu(x) \right) \rho(x, x') + \\ &+ \frac{e}{2} (x_\lambda - x'_\lambda) \int_{-1}^1 H_{\lambda\mu} \left(\frac{x+x'+\eta(x-x')}{2} \right) \frac{\eta}{2} d\eta \rho(x, x') f(x', x) \Big\} \times \\ &\times \delta\left(G\left(\frac{x+x'}{2}\right)\right) G_\mu\left(\frac{x+x'}{2}\right) d^4x d^4x' \end{aligned} \quad (26)$$

$$\left(G_\mu(q) = \frac{\partial}{\partial q_\mu} G(q); \quad 2f \frac{\partial}{\partial x} \rho = f \frac{\partial \rho}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial x} \rho \right).$$

Появление в (26) первых двух членов является естественным и до известной степени тривиальным, чего нельзя сказать о третьем члене.

Поступило
26 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Wigner, Phys. Rev., **40**, 749 (1932). ² J. E. Moyal, Proc. Cambr. Phil. Soc., **45**, 99 (1949). ³ Ю. Л. Климонтович, ДАН, **87**, 927 (1952).

И. М. ИМЯНИТОВ

ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ И ПРОВОДИМОСТИ ГРОВОВЫХ ОБЛАКОВ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 23 I 1956)

Измерения электрических полей грозовых облаков, проведенные нами с самолета, показали, что на высотах больше 200 м электрические поля могут оставаться примерно постоянными в течение нескольких минут, следовательно, и заряды, и расположение их в облаках также остаются примерно постоянными за этот промежуток времени.

Условие постоянства зарядов в грозовом облаке может быть записано как равенство тока i_g (ток генерации), увеличивающего заряды, току i_d (ток диссипации), уменьшающему эти заряды.

При равенстве этих токов судить о их величинах по измерениям напряженности поля невозможно. Однако, если выбрать момент, когда один из компонентов резко изменен, по измерениям напряженности поля можно судить о величине другого компонента. Наиболее удобно проводить такие измерения в моменты, следующие за ударом молний.

Уже более 30 лет известно ⁽¹⁾, что электрическое поле у поверхности земли после удара молнии резко меняется и восстанавливается до своего первоначального значения за время порядка нескольких секунд. При измерениях полей у поверхности земли вблизи грозовых облаков это восстановление объяснялось ⁽²⁾ изменением объемного заряда вблизи поверхности земли за счет

коронирования остроконечных предметов, рассасывания объемного заряда, создающегося у поверхности земли, и т. п.

Для исключения влияния указанных факторов нами были поставлены измерения изменений напряженности поля при ударах молний вблизи грозовых облаков на самолете. Такой метод измерения позволял полностью исключить влияние земли. Измерения напряженности поля велись при помощи электростатических флюксметров ⁽³⁾ с инерцией около 0,04 сек. Признатая схема измерений ⁽⁴⁾ давала возможность записывать изменения поля сразу двумя приборами, что существенно повысило надежность измерений.

Измерения показали, что существует два вида разрядов. После разрядов первого вида электрическое поле возрастает (разряд типа А), после разрядов второго вида падает (разряд типа Б). На рис. 1 представлена запись напряженности поля, на которой отмечены оба вида разрядов.

Если предположить, как это обычно делается (см., например ^(2, 6), что грозовое облако по его основной электрической структуре можно уподобить гигантскому электрическому диполю, в котором положительный заряд расположен вверху, а отрицательный внизу, то первый вид разрядов (А) может быть приписан изменению электрической структуры облака. В этом

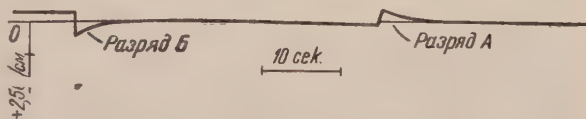


Рис. 1. Изменения электростатического поля при ударах молнии (разряды типа А и типа Б)

случае после удара молнии, уносящего некоторый заряд к земле из облака последнее приобретает заряд, который может быть назван избыточным. Поле этого заряда убывает не так быстро, как поле диполя, и, следовательно на некотором расстоянии от облака поле после удара молнии возрастает. Спадание поля во времени после разряда должно быть, таким образом приписано рассеиванию этого избыточного заряда.

Второй вид разрядов (Б) связан с уменьшением и последующим восстановлением электрического момента (или заряда) облаков, и скорость восстановления, в этом случае, очевидно, определяется величиной тока генерации зарядов и скоростью их разделения в пространстве.

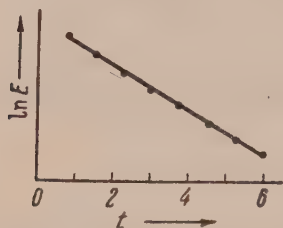


Рис. 2. Изменение поля после удара молнии во времени $\tau = 2,8$ сек.

Следует сказать, что различие обоих видов разрядов не может быть приписано изменению расстояния между облаком и точкой измерения. Это следует, в частности, из записи рис. 1, полученной при удалении самолета от изучаемого облака на расстояние ~ 18 км (как видно из записи, поле на этом расстоянии всецело определялось зарядами грозового облака); смещение самолета по горизонтали, равное за время между разрядами примерно 3 км, не могло вызвать,

как явствует из простых соображений, отмеченных изменений в поле.

Существенно отметить, что в обоих случаях кривые восстановления носят явно выраженный экспоненциальный характер, как это видно, например, из рис. 2, на котором зависимость, полученная на основании осциллограммы поля при грозе, пересчитана в полулогарифмическом масштабе для поля.

Для гроз на Кавказе получено следующее вероятностное распределение времени релаксации поля τ :

Время релаксации τ в сек.	4	8	12	16
Вероятность в %	42,4	30,3	18,2	9,1

Среднее значение τ получилось равным $\sim 4,9$ сек. (для грозы на равнине τ оказалось равным 7,2 сек.). Значение τ для обоих видов разрядов примерно одинаково.

Если для областей измерения, в которых можно уверенно считать, что поле определяется зарядами грозового облака, найти величину относительного изменения поля при молниях, т. е. отношение изменения напряженности поля ΔE к той величине его E , которая существовала до удара молнии, то можно получить кривую распределения вероятности изменений поля определенной величины, представленную на рис. 3 (кривая построена на основании данных о 156 разрядах). Видно, что более 50% разрядов дают относительный скачок поля больше 0,4.

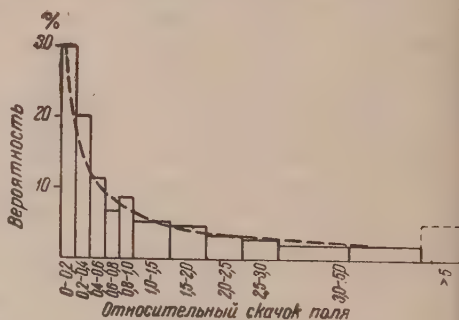


Рис. 3. Вероятности величины относительного изменения поля после удара молнии

Не отмечено связи между величиной относительного скачка поля и периодом релаксации, самые большие скачки поля могут сопровождаться малым временем релаксации и наоборот.

Можно на основании данных о разрядах типа Б попытаться оценить скорость генерации зарядов в облаке, так как относительное изменение поля $\Delta E/E$ пропорционально относительным изменениям заряда $\Delta Q/Q$ или электрического момента $\Delta M/M$ облака.

Так как длина плеча электрического диполя в облаке составляет несколько (до 10) километров (см., например ^(2, 6)), а изменение ее за время после удара молнии может составить за отмеченное время τ величину порядка 50 м (скорость относительного перемещения зарядов разных знаков в облаке не может превышать относительной скорости падения частиц в нем, равной ~ 8 м/сек), изменения напряженности поля в основном связаны с изменениями дипольных зарядов облака ΔQ .

Заряд, уносимый молнией, составляет в среднем 10—20 кулонов ^(5, 6), поэтому при $\tau=5$ сек. скорость генерации зарядов в облаке должна составлять не менее 2—4 кулонов в секунду. Так как величина электрического момента, нарушаемого молнией, составляет в среднем около 100 кулон·км, то, очевидно, что заряды разных знаков должны появиться на расстоянии нескольких километров друг от друга.

Как уже указывалось, максимальное относительное смещение, получаемое зарядами за время релаксации, составляет около 50 м; тогда, считая, что процесс электризации во всей зоне создания зарядов идет равномерно, надо принять, что указанные количества зарядов (2—4 кулона) должны возникать в слое толщиной порядка 50 м. Если считать площадь, занятую грозовым облаком, равной $\cong 10$ км², то это означает, что в области генерации зарядов должно создаваться несколько кулонов/см³·сек или около 10⁴ элементарных зарядов/см³·сек, что в 10³ больше даваемого естественной ионизацией. При этом в облаке будет течь вертикальный ток плотностью 10^{-12} а/см², доходящей до 10⁻¹¹ а/см².

Считая, что скорость генерации зарядов при уменьшении поля после молнии (разряды типа Б) может только уменьшаться, надо полагать, что во все время активной грозовой деятельности облака в нем существуют указанные величины скорости генерации электрических зарядов и токов.

Разряды типа А дают изменения электрического поля, связанные с изменениями заряда Q грозового облака за счет тока диссипации i_d и характеризуют по сути дела интегральную проводимость λ в облаке. Уравнение изменения поля во времени может быть записано в виде:

$$\frac{E_1}{E_2} \cong \frac{Q_2}{Q_1} = e^{-4\pi\lambda(t_2-t_1)},$$

где Q_1 и Q_2 — заряды в облаке в моменты времени t_1 и t_2 ; E_1 и E_2 — изменения в те же моменты значения напряженности поля. Так как $4\pi\lambda=1/\tau$, $\tau=5$ сек., то суммарная проводимость внутри грозового облака имеет величину порядка 10⁻² эсе и по крайней мере на два порядка превышает проводимость в свободной атмосфере. Столь большие значения проводимости позволяют получить отражение от грозовых облаков на радиоволнах длиной в несколько метров. Этот эффект в грозовых облаках действительно наблюдался ⁽⁷⁾.

Полученные данные показывают, что проводимость в грозовых облаках играет существенную роль в подводе к каналу молнии необходимого заряда. Из этих данных следует также, что генерация зарядов в облаке, вероятнее всего, обязана тем элементарным процессам электризации, которые зависят от напряженности электрического поля, так как нарастание зарядов в облаке во времени носит экспоненциальный характер.

Главная геофизическая обсерватория
им. А. В. Воейкова

Поступило
3 X 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ C. T. R. Wilson, Phil. Trans., A, 221, 73 (1920). ² T. W. Wormell, Quart. J. R. Met. Soc., 79, 3 (1953). ³ И. М. Имянитов, ЖТФ, 19, № 9, 1020 (1949). И. М. Имянитов, Измерение элементов атмосферного электричества. Глава из книги В. Н. Кедровича и М. С. Стернзат, Метеорологические приемы, Л., 1953. ⁵ И. С. Стекольников, Физика молний, Изд. АН СССР, М., 1943. ⁶ B. I. Mason, Discovery, 15, № 1, 24 (1954); Tellus, 5, No. 3, 446 (1953). ⁷ H. Isaacs, Geofisica pura e appl., 20, 177 (1951).

А. И. ФЕЛЬЗЕНБАУМ

СВЯЗЬ ВЕТРА С УРОВНЕМ И УСТАНОВИВШИМИСЯ ТЕЧЕНИЯМИ МЕЛКОГО МОРЯ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 23 IV 1955)

Рассмотрим задачу об определении скоростей установившегося течения и уровня, обусловленных ветром в мелком море. Конфигурация берегов и рельеф дна будем считать произвольными, а заданное поле ветра зависящим от обеих горизонтальных координат.

Пренебрегая силой Кориолиса, несущественной ввиду малой глубины моря⁽¹⁾, запишем уравнения гидродинамики в виде

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{A_x}{\rho} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + \frac{A_z}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}; \quad (1)$$

$$u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{A_x}{\rho} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) + \frac{A_z}{\rho} \frac{\partial^2 v}{\partial z^2};$$

$$g\rho = \frac{\partial p}{\partial z}; \quad (2)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \quad (3)$$

где u , v , w — компоненты скорости течения вдоль декартовых осей координат X , Y , Z ; p — давление; g — ускорение силы тяжести; ρ — плотность; A_x и A_z — коэффициенты горизонтального и вертикального обмена соответственно (плотность и коэффициенты обмена принимаются постоянными). Начало координат расположено на невозмущенной поверхности моря, ось Z направлена вертикально вниз.

На поверхности моря тангенциальное напряжение ветра, компоненты которого мы обозначим через T_x и T_y , уравновешивается турбулентным трением в морской воде:

$$\text{при } z = 0 \quad A_z \frac{\partial u}{\partial z} = -T_x, \quad A_z \frac{\partial v}{\partial z} = -T_y, \quad (4)$$

причем условия (4) приближенно отнесены к невозмущенной поверхности моря.

Кроме того, на поверхности моря давление равно атмосферному:

$$\text{при } z = \xi \quad p = p_a, \quad (5)$$

где p_a — атмосферное давление и $\xi(x, y)$ — отклонение физической поверхности моря от ее невозмущенного положения $z = 0$.

На дне моря $z = H(x, y)$ движение отсутствует:

$$\text{при } z = H \quad u = v = w = 0, \quad (6)$$

причем в случае плавно меняющейся у берега глубины моря (6) является одновременно и условием на береговой черте, где $H = 0$.

Согласно (2), (5) горизонтальные градиенты давления связаны с наклонами поверхности моря соотношениями

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -g\rho \frac{\partial \xi}{\partial x}; \quad \frac{\partial p}{\partial y} = -g\rho \frac{\partial \xi}{\partial y}; \quad (7)$$

Оценим в уравнениях (1) члены, для чего введем следующие характерные величины: горизонтальный размер $L = 100$ км, вертикальный размер $H = 10$ м, $\xi_0 = 10$ см, $g_0 = 10^3$ см/сек², $\rho_0 = 1$, $u_0 = 10$ см/сек, $A_z^0 = 10^2$, $A_l^0 = 10^6$ г/см·сек. Обозначая через Π порядок членов в системе GS, будем иметь:

$$\Pi \left(u \frac{\partial u}{\partial x} \right) = \Pi \left(\frac{u_0^2}{L} \right) = 10^{-5}; \quad \Pi \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} \right) = \Pi \left(g \frac{\partial \xi}{\partial x} \right) = \Pi \left(\frac{g_0 \xi_0}{L} \right) = 10^{-3},$$

$$\Pi \left(\frac{A_z}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) = \Pi \left(\frac{A_z}{\rho_0} \frac{u_0}{H^2} \right) = 10^{-3}; \quad \Pi \left(\frac{A_l}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) = \Pi \left(\frac{A_l^0 u_0}{\rho_0 L^2} \right) = 10^{-7},$$

откуда вытекает возможность пренебрежения нелинейными инерционными членами, а также членами, обусловленными горизонтальным обменом. Пренебрежение возможно, даже если взять $L = 10$ км и принять сильно завышенное для мелкого моря значение $A_l^0 = 10^7$ г/см·сек).

Уравнения движения (1) после пренебрежения указанными членами запишутся с учетом (7) в виде

$$A_z \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = -g\rho \frac{\partial \xi}{\partial x}, \quad A_z \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = -g\rho \frac{\partial \xi}{\partial y}. \quad (8)$$

Исключая из (3) вертикальную компоненту скорости течения w , получим уравнение неразрывности в интегральной форме

$$\frac{\partial S_x}{\partial x} + \frac{\partial S_y}{\partial y} = 0, \quad (9)$$

где $S_x = \int_0^H u dz$, $S_y = \int_0^H v dz$ — компоненты полного потока.

Интегрируя уравнения (8) при условиях (4) и (6), получим следующие выражения для горизонтальных компонент скорости течения:

$$u = \frac{T_x}{A_z} (H - z) + \frac{g\rho}{A_z} \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{H^2 - z^2}{2}, \quad v = \frac{T_y}{A_z} (H - z) + \frac{g\rho}{A_z} \frac{\partial \xi}{\partial y} \frac{H^2 - z^2}{2}. \quad (10)$$

Интегрируя (10) по z в пределах от $z = 0$ до $z = H$, получим

$$S_x = \frac{H^2 T_x}{2A_z} + \frac{g\rho H^3}{3A_z} \frac{\partial \xi}{\partial x}, \quad S_y = \frac{H^2 T_y}{2A_z} + \frac{g\rho H^3}{3A_z} \frac{\partial \xi}{\partial y}. \quad (11)$$

Введем функцию полных потоков ψ , определив ее формулами

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = S_y, \quad \frac{\partial \psi}{\partial y} = -S_x, \quad (12)$$

причем заметим, что при таком определении ψ уравнение неразрывности в интегральной форме (9) удовлетворится.

Подставляя (12) в (11), получим

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = -\frac{3T_x}{2g\rho H} - \frac{3A_z}{g\rho H^3} \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad \frac{\partial \xi}{\partial y} = -\frac{3T_y}{2g\rho H} + \frac{3A_z}{g\rho H^3} \frac{\partial \psi}{\partial x}. \quad (13)$$

Подставляя (13) в (10), получим далее

$$u = \frac{T_x}{4A_z} \left(H - 4z + 3 \frac{z^2}{H} \right) - \frac{3(H^2 - z^2)}{2H^3} \frac{\partial \psi}{\partial y}; \quad v = \frac{T_y}{4A_z} \left(H - 4z + 3 \frac{z^2}{H} \right) + \frac{3(H^2 - z^2)}{2H^3} \frac{\partial \psi}{\partial x}. \quad (14)$$

Таким образом, горизонтальные компоненты скорости течения и наклоны поверхности моря выражаются через функцию полных потоков, к определению которой и сводится задача.

Дифференцируя первое выражение (13) по y , а второе по x и вычитая из второго первое, получим

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{H^3} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{H^3} \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) = \frac{1}{2A_z} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{T_y}{H} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{T_x}{H} \right) \right]. \quad (15)$$

Если море замкнуто, то граничное условие для функции ψ на его контуре L можно записать в виде

$$(\psi)_L = 0; \quad (16)$$

если же море незамкнуто, то на его жидких границах функция ψ должна быть задана из каких-либо дополнительных соображений.

Уравнение (15) известно в математической физике под названием уравнения Пуассона для неоднородной среды. Решение его при произвольном контуре моря находится численным интегрированием по методу сеток, после чего по формулам (13), (14) определяются наклоны поверхности моря и горизонтальные компоненты скорости течения. Вертикальная компонента w определяется затем согласно (3) по формуле

$$w = \int_z^H \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) dz, \quad (17)$$

уровень же ξ вычисляется по известным значениям $\partial \xi / \partial x$ и $\partial \xi / \partial y$.

Если глубина моря постоянна, а ветер равномерный, то уравнение (15) превращается в уравнение Лапласа

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = 0, \quad (18)$$

решение которого в случае замкнутого моря есть $\psi \equiv 0$. В этом случае согласно (12), (13), (14), полные потоки отсутствуют, скорости течения определяются выражениями

$$u = \frac{T_x}{4A_z} \left(H - 4z + 3 \frac{z^2}{H} \right), \quad v = \frac{T_y}{4A_z} \left(H - 4z + 3 \frac{z^2}{H} \right), \quad (19)$$

а поверхностью моря является плоскость, наклон которой определяется формулами

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = -\frac{3T_x}{2g\rho H}, \quad \frac{\partial \xi}{\partial y} = -\frac{3T_y}{2g\rho H}. \quad (20)$$

Этот результат был получен ранее Экманом⁽²⁾, принявшим условие равенства нулю полных потоков без доказательства. Следует иметь в виду, что полученное решение теряет силу у берегов, где глубина моря меняется скачком от $z = 0$ до $z = H = \text{const}$.

Далее мы нашли решение задачи о течениях в срединном поперечном сечении замкнутого на бесконечности канала при ветре и рельефе дна, меняющихся только в поперечном направлении канала. В этом случае,

направляя ось Y по левому берегу канала, а ось X поперек его, получим из (15) уравнение

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{H^3} \frac{d\psi}{dx} \right) = \frac{1}{2A_z} \frac{d}{dx} \left(\frac{T_y}{H} \right), \quad (21)$$

откуда

$$\frac{d\psi}{dx} = S_y = \frac{H^2 T_y}{2A_z} + CH^3, \quad (22)$$

Определяя постоянную интегрирования C из условия замкнутости канала, согласно которому $\int_0^a S_y dx = 0$ (a — поперечный размер канала), получим

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{1}{2A_z} \left[H^2 T_y - \overline{H^2 T_y} \frac{H^3}{\overline{H^3}} \right], \quad (23)$$

где

$$\overline{H^2 T_y} = \frac{1}{a} \int_0^a H^2 T_y dx, \quad \overline{H^3} = \frac{1}{a} \int_0^a H^3 dx.$$

Подставляя (23) в (14) и (13), получим искомое решение:

$$u = \frac{T_x}{A_z} (H - z) - \frac{3T_x}{4A_z H} (H^2 - z^2), \quad v = \frac{T_y}{A_z} (H - z) - \frac{3\overline{H^2 T_y}}{4A_z \overline{H^3}} (H^2 - z^2), \quad (24)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = -\frac{3T_x}{2g\rho H}, \quad \frac{\partial \xi}{\partial y} = -\frac{3\overline{H^2 T_y}}{2g\rho \overline{H^3}}, \quad (25)$$

В случае, когда поперечная слагающая ветра отсутствует ($T_x = 0$), из формул (24) и (25) следует решение, полученное ранее В. Б. Штокманом⁽³⁾. Интересно отметить, что согласно второй формуле (25) наклон поверхности моря в направлении оси канала не зависит от поперечной координаты. Это обстоятельство было замечено ранее Штокманом, который использовал его в своем решении без доказательства, в то время как мы, исходя из уравнения (15), получили этот результат в решении задачи. Если дно канала горизонтально ($H = \text{const}$), то из формул (24), (25) следует

$$u = \frac{T_x}{A_z} (H - z) - \frac{3T_x}{4A_z H} (H^2 - z^2), \quad v = \frac{T_y}{A_z} (H - z) - \frac{3\overline{T_y}}{4A_z H} (H^2 - z^2), \quad (26)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = -\frac{3T_x}{2g\rho H}, \quad \frac{\partial \xi}{\partial y} = -\frac{3\overline{T_y}}{2g\rho H}. \quad (27)$$

При ветре, направленном вдоль оси канала ($T_x = 0$), из формул (26), (27) следует решение, которое также было получено Штокманом⁽⁴⁾.

Таким образом, получены общие соотношения, которые, с одной стороны, дают возможность рассчитывать течения и уровень в мелких морях (Каспийское и Аральское моря, Северный Каспий), с другой — позволяют в более общем виде и более строго получить решение задач, рассмотренных ранее.

Автор пользуется случаем поблагодарить П. С. Линейкина за ряд замечаний.

Государственный океанографический институт

Поступило
27 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Шулейкин, Физика моря, Изд. АН СССР, 1953. ² V. W. Ekman, Ark. f. Mat., Astr. och Physic, 2 (1905). ³ В. Б. Штокман, Метеорол. и гидрол., № 8 (1953). ⁴ В. Б. Штокман, ДАН, 49, № 2 (1955).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Академик Г. В. КУРДЮМОВ, Э. З. КАМИНСКИЙ и В. М. РОЗЕНБЕРГ

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ЗЕРНА АУСТЕНИТА НА ПРОЧНОСТЬ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Для изучения влияния внутризеренной структуры на поведение железоникелевого твердого раствора при повышенной температуре были использованы изменения структуры, которые имеют место при прямом и обратном мартенситном превращении. Наличие таких изменений показано в ряде работ (¹, ²). На существенное изменение состояния кристаллической решетки аустенита после обратного мартенситного превращения указывают факты стабилизирующего влияния обратного мартенситного превращения на последующее прямое (⁴) и аномальное повышение значений коэффициентов самодиффузии железа в нижней области температур γ -области после обратного превращения (³).

В настоящей работе исследовался твердый раствор на основе железа, содержащий около 29 вес. % никеля и 1% титана. Прямое мартенситное превращение этого сплава происходит ниже комнатной температуры, а обратное заканчивается при 640°. После выплавки иковки заготовки гомогенизировались при 1000° в течение 8 час.

Изготовленные образцы обрабатывались следующей последовательности: нагрев в вакууме при 1000° в течение 8 час. → охлаждение на воздухе → охлаждение в жидком азоте → нагрев при температуре 800, 1000 или 1100° с выдержкой в течение 8 час. → охлаждение на воздухе. После такой обработки твердый раствор имел структуру аустенита, а состояние его зависело от температуры обработки.

Испытания длительной прочности проводились при температуре 700° в атмосфере азота растяжением. В результате испытания получена зависимость длительной прочности

от величины приложенного напряжения и температуры предварительной обработки. Эти данные приведены на рис. 1. Из них были определены величины напряжений, необходимые для разрушения образца за 100 час.

Кривая *а* на рис. 2 показывает зависимость этих напряжений от температуры нагрева после мартенситного превращения. При 700° были также проведены кратковременные испытания на разрыв. Кривая *б* на рис. 2 показывает изменение предела прочности в зависимости от температуры нагрева после мартенситного превращения.

Сопоставление хода изменения свойств при температуре испытания 700° в зависимости от режима предварительной термической обработки позволило установить, что с повышением температуры отжига предел прочности уменьшается, а предел длительной прочности — напряжение, необ-

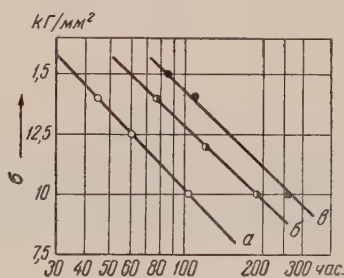


Рис. 1. Зависимость длительной прочности твердого раствора от температуры предварительной термообработки и величины напряжения. Температура испытаний 700°. Температура обработки: *а* — 800°, *б* — 1000° *в* — 1100°

димое для разрушения за 100 час., увеличивается, т. е. что они изменяются в противоположных направлениях.

Проведено также рентгеновское исследование, которое дало сведения о состоянии кристаллов γ -твердого раствора после соответствующих обработок. На рис. 3 представлен ряд рентгенограмм, снятых по методу обратной съемки в марганцевом излучении с фокусировкой линии (311) γ -фазы. Проводилась также съемка с одного и того же места крупнозернистого образца последовательно прошедшего ряд обработок, подобно тому как это делалось

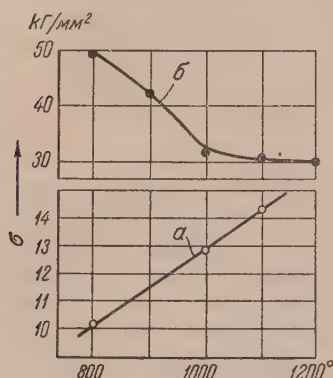


Рис. 2. Зависимость предела прочности (σ_{100}) и предела длительной прочности (σ_{1000}) при 700° от температуры предварительной термообработки. а — напряжения, необходимые для разрушения за 100 час.; б — предел прочности

в (6). На рис. 4 приведены такие снимки, на которых интерференционные пятна являются отражением от плоскости (311) аустенита. Съемка этой серии снимков проводилась кобальтовым излучением.

Приведенные рентгенограммы позволяют качественно описать состояние кристаллической решетки аустенита после обратного мартенситного превращения и последующих нагревов. Расширение линий в радиальном направлении является следствием возникновения напряжений второго рода и измельчения участков когерентного рассеяния рентгеновских лучей. Размытие интерференционных пятен в азимутальном направлении свидетельствует о повороте этих участков относительно друг друга.

Подобное состояние кристаллов (зерен) твердого раствора сохраняется до весьма высоких температур, и лишь при температуре 1000° начинается рекристаллизация — на фоне размытого пятна появляются два новых

интерференционных пятна, соответствующих новым зернам. После отжига при 1100 и 1200° наблюдаются только отражения от новых рекристаллизованных зерен.

После обратного мартенситного превращения в кристаллической решетке сплава возникают искажения второго рода, измельчаются участки когерентного рассеяния и происходит поворот этих участков друг относительно друга. Последнее означает, что каждое зерно аустенита представляет собой совокупность малых областей с правильной кристаллической решеткой и с нарушениями правильного строения на границах этих областей. Полученное состояние характеризуется большим количеством внутризеренных поверхностей раздела.

Известно, что для состояний с повышенной механической прочностью характерно наличие тонкой субмикроскопической неоднородности строения зерен — искажений второго и третьего родов и раздробление кристалликов составляющих зерна (5).

Это позволяет понять результаты, полученные при кратковременном испытании на разрыв. Чем выше температура отжига после обратного мартенситного превращения, тем полнее снимаются нарушения кристаллической решетки и тем, следовательно, ниже прочностные свойства твердого раствора.

С другой стороны, Г. В. Курдюмов, П. Л. Грузин и Е. В. Кузнецов (5) показали, что несовершенства кристаллической решетки железо-никелевого твердого раствора, вызванные прямым и обратным мартенситными превращениями, повышают коэффициент самодиффузии железа по сравнению с таковым для отожженного твердого раствора. Поэтому при переходе к малым скоростям деформации вышеописанная структура может из положительного фактора превратиться в отрицательный. Это связано с тем, что при этих условиях «сдвиговый» механизм деформации может заменяться

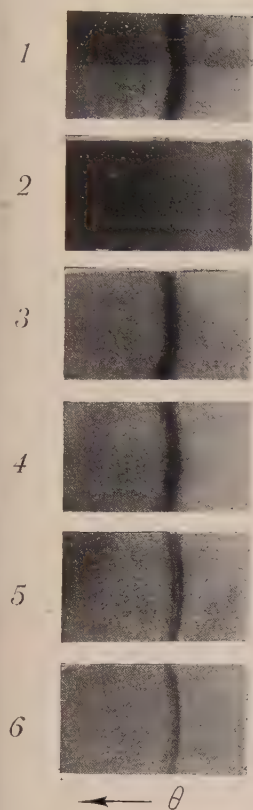


Рис. 3

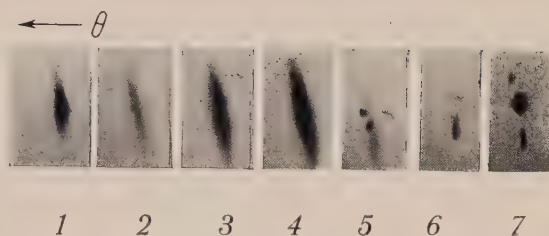


Рис. 4

Рис. 3. Изменение вида интерференционной линии от плоскости (311) аустенита после различных обработок: 1 — исходное состояние; 2 — после охлаждения в жидком азоте; 3 — то же + нагрев при 800° ; 4 — то же + нагрев при 1000° ; 5 — то же + нагрев при 1100° ; 6 — то же + нагрев при 1200° . Излучение $K_{\alpha}Mn$

Рис. 4. Изменение вида интерференционного пятна от плоскости (311) аустенита после различных обработок: 1 — исходное состояние; 2 — после охлаждения в жидком азоте; 3 — то же + нагрев при 700° ; 4 — то же + нагрев при 800° ; 5 — то же + нагрев при 1000° ; 6 — то же + нагрев при 1100° ; 7 — то же + нагрев при 1200° . Излучение $K_{\alpha}Co$

диффузионным». Последний заключается в том, что диффузионные перемещения атомов, которые учащаются при повышении температуры, под влиянием приложенной нагрузки становятся направленными и приводят к пластической деформации.

При службе в условиях высоких температур и малых напряжений обработка, в результате которой количество различных несовершенств решетки увеличивается, ухудшает сопротивление пластической деформации, и, наоборот, обработка, уничтожающая эти несовершенства, приводит к повышению сопротивления деформации.

Приведенные рентгенограммы представляют также интерес, как иллюстрация сохранения до $1000-1100^{\circ}$ нарушений кристаллической решетки, возникающих при фазовых превращениях, протекающих ниже 700° .

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии

Поступило
28 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Z. Nishiyama, Sci. Rep. Tohoku Univ., **23**, 637 (1934). ² Я. М. Головичинер, Р. А. Ланда, ДАН, **107**, № 1 (1956). ³ П. Л. Грузин, Г. В. Курдюмов, В. Кузнецов, ДАН, **93**, № 6 (1953). ⁴ Я. М. Головичинер, Ю. Д. Тяпин, ДАН, **93**, № 1, 39 (1953). ⁵ Г. В. Курдюмов, В. А. Ильина, В. К. Крицкая, Л. И. Лысак, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 297 (1953).

И. И. БАРДЫШЕВ и Л. И. УХОВА

АБИЕТИНОВАЯ КИСЛОТА — ПЕРВИЧНАЯ СМОЛЯНАЯ КИСЛОТА ЖИВИЦЫ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (PINUS SILVESTRIS)

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 8 XII 1955)

Природа основных смоляных кислот живицы сосны обыкновенной, произрастающей в пределах СССР, была установлена исследованиями В. Шкателова ⁽¹⁾ и В. Н. Крейтинского с сотр. ⁽²⁾. Согласно этим исследованиям, к первичным смоляным кислотам относятся экстропимаровая (I), левопимаровая (II), α -сапиновая (III) и сапиновая кислоты. Правда, существование β -сапиновой кислоты вызывало сомнения.

Относительное содержание указанных смоляных кислот в кристаллической части живицы сосны, согласно Н. Ф. Комшилову ^(3,4), составляет: I — 18%, II — 36%, III — 46%.

Абиетиновая кислота (IV) считалась вторичной кислотой, получающейся исключительно в результате изомеризации левопимаровой и α -сапиновой кислот ⁽⁵⁾. Правда, абиетиновая кислота была найдена в составе живицы некоторых американских сосен ⁽⁶⁾.

В настоящем исследовании показано, что абиетиновая кислота представляет собой первичную смоляную кислоту; она присутствует в неизменной живице сосны обыкновенной.

Для выделения абиетиновой кислоты из живицы мы использовали метод кристаллизации солей борниламина и смоляных кислот ⁽⁷⁾.

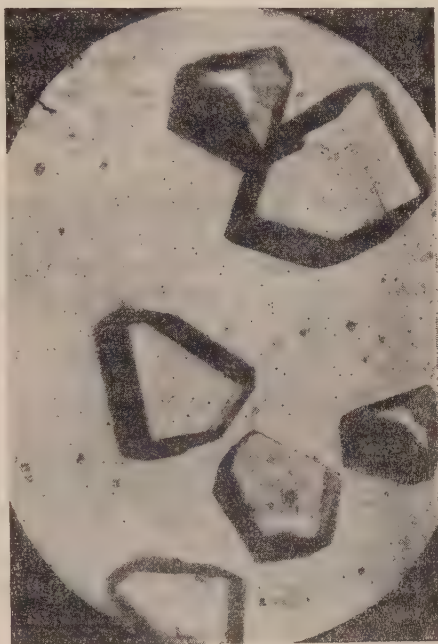
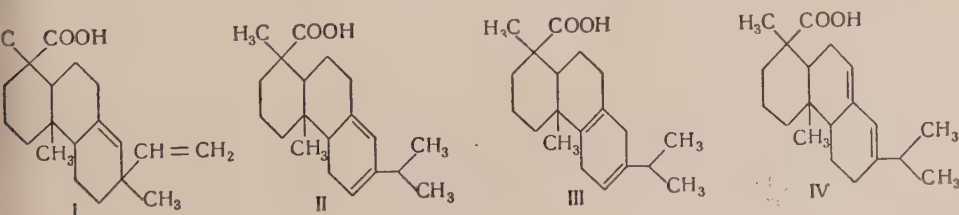


Рис. 1. Фотография кристалла абиетиновой кислоты



Экспериментальная часть

1100 г смоляных кислот, выделенных из свежей живицы, перекристаллизовывали из спирта. После отделения первой фракции кристаллов (50%)

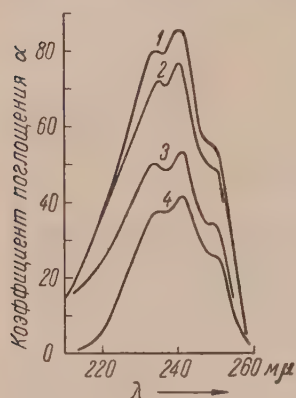


Рис. 2. Ультрафиолетовые абсорбционные спектры. Образцы абиетиновой кислоты: 1 — наш, 2 — Гарриса (6). Образцы борнилабиетатов: 3 — чистый, 4 — фракция а

выпала вторая фракция (10%), из которой была получена абиетиновая кислота.

При нейтрализации кислот второй фракции борнилиамином в эфирном растворе выпадала осадок соль левопимаровой кислоты. После отделения из маточника выпадала вторая фракция кристаллов (а) в количестве 10 г, которая состояла, в основном, из борнилабиетата (т. п. 140—148° и $[\alpha]_D = -41,0^\circ$ в спиртовом растворе). В результате пяти кристаллизаций этой фракции соли из спирта температура плавления ее повышалась следующим образом: 158—159, 160—160,6°, 160—161,5°, 161,5—162°, 161,5—162°. Всего получено 2,2 г соли.

При разложении соли борной кислотой перекристаллизации из теплого спирта были получены прекрасно образованные кристаллы низкоплавкой абиетиновой кислоты (см. рис. с т. пл. 173—174,5° и $[\alpha]_D = -166,7^\circ$ (в абсолютном спирте).

Найдено %: С 79,13; 79,28; Н 10,10; 10,00
 $C_{20}H_{30}O_2$. Вычислено %: С 79,47; Н 9,90

Спектр поглощения в ультрафиолетовой части спектра абиетиновой кислоты представлен на рис. 2.

Как видно из рисунка, наш образец кислоты является наиболее чистым по сравнению с описанными в литературе (6).

Институт химии
 Академии наук БССР

Поступило
 3 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

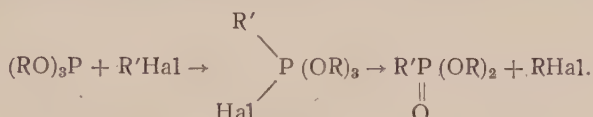
- ¹ В. В. Шкателов, О составе твердой части естественной смолы и канифоли. Изд. АН БССР, 1939.
- ² Н. И. Никитин, Химия древесины, Изд. АН ССР, 1951 (с гл. С. С. Малевской, Терпены и смоляные кислоты хвойных деревьев).
- ³ Н. Ф. Комшилов, Лесохим. пром., 5, 25 (1940).
- ⁴ Н. Ф. Комшилов, Лесохим. пром., 9, 10 (1940).
- ⁵ В. Н. Крестинский, Н. И. Персианцева, А. А. Новикова, ЖПХ, 12, 1407 (1939).
- ⁶ G. C. Haggis, T. F. Sanderson, J. Am. Chem. Soc. 70, 334 (1948).
- ⁷ И. И. Бардышев, ЖОХ, 11, 996 (1941).

Гильм КАМАЙ и В. А. КУХТИН

О РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ТРИАЛКИЛФОСФИТОВ К НЕКОТОРЫМ НЕПРЕДЕЛЬНЫМ КИСЛОТАМ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 12 XII 1955)

Открытая еще пятьдесят лет назад А. Е. Арбузовым ⁽¹⁾ реакция превращения полных эфиров фосфористой кислоты в эфиры фосфиновых кислот под действием галоидных алкилов до сих пор является важнейшим методом синтеза разнообразных фосфиновых эфиров. Эта реакция, известная под названием «перегруппировки Арбузова», протекает по следующей схеме:



В последнее время большое значение приобрел также новый метод синтеза эфиров фосфиновых кислот, разработанный А. Н. Пудовиком ⁽²⁾. Этот метод заключается в присоединении кислых эфиров фосфористой, фосфитных и тиофосфористой кислот к различным непредельным соединениям в присутствии натриевых алкоголятов. Как показал В. С. Абрамов, аналогичным образом происходит присоединение диалкилфосфористых кислот к карбонильной группе альдегидов и кетонов ⁽³⁾. Продолжая исследования этой области, В. С. Абрамов установил, что в реакцию присоединения альдегидам способны вступать не только кислые эфиры фосфористой кислоты, но и ее полные эфиры, причем эта реакция сопряжена с перегруппировкой в соединении пятивалентного фосфора, аналогичной арбузовской перегруппировке ⁽⁴⁾.

В ранее опубликованной работе ⁽⁵⁾ мы показали, что триалкилфосфаты вступают во взаимодействие с ангидридами кислот, причем реакция также протекает аналогично арбузовской перегруппировке. Продолжая исследования в этой области, мы обнаружили, что ангидрид малеиновой кислоты, в отличие от остальных изученных нами ангидридов, реагирует с триалкилфосфитами гораздо активнее. Реакция начинается при комнатной температуре и протекает с большим выделением тепла, в то время как ангидриды предельных кислот реагируют при температурах выше 100°. Такой аномальный ход реакции вызывает предположение, что в случае малеинового ангидрида вступает во взаимодействие с триалкилфосфитом в первую очередь двойная связь. К сожалению, продукты взаимодействия осмолются со временем реакции и разгонки, и выделить их в чистом виде нам не удалось. Изучение реакций триалкилфосфитов с непредельными кислотами показало, что полные эфиры фосфористой кислоты довольно легко присоединяются к этим кислотам. Присоединение триалкилфосфитов к акриловой кислоте протекает при комнатной температуре, со значительным нагреванием (до 100° и выше) реакционной массы. Метакриловая кислота начинает реагировать с триалкилфосфитами при температуре 60—70°, при этом температура быстро поднимается до 100—150°. Присоединение проис-

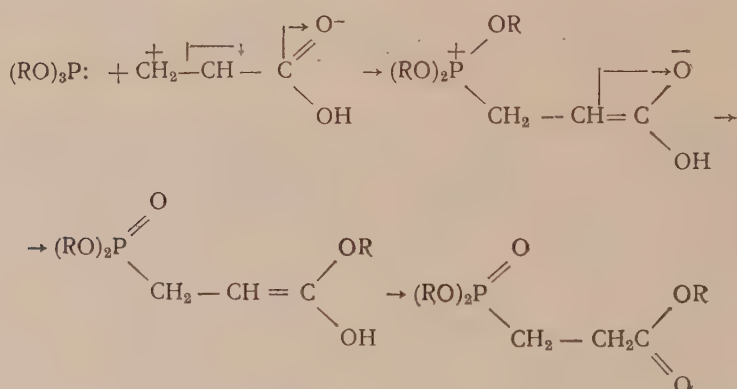
ходит и без нагревания, при комнатной температуре, при стоянии смеси реагентов в течение нескольких суток.

Исследование полученных продуктов присоединения показало, что они не содержат двойной связи и кислотной группы, не дают реакции с трехвалентным фосфором.

При омылении продуктов присоединения триалкилфосфитов к акриловой кислоте получается β -фосфонпропионовая кислота, описанная ранее А. Е. Арбузовым (6) и А. Н. Пудовиком (7). Температура плавления полученной кислоты 168° идентична с ранее описанной. При омылении продуктов присоединения триалкилфосфитов к метакриловой кислоте получается сироп, не кристаллизующийся продолжительное время. Вещество, полученное в результате взаимодействия триэтилфосфита с метакриловой кислотой, имеет физические константы и температуру кипения, аналогичные ранее описанным А. Н. Пудовиком (2) для этилового эфира β -фосфонизомасляной кислоты.

Полученный нами этиловый эфир β -фосфонпропионовой кислоты ранее описан А. Е. Арбузовым и А. А. Дуниным (8). Константы этого эфира идентичны ранее описанным.

Все эти данные, а также результаты анализа говорят о том, что вследствие присоединения триалкилфосфитов к непредельным кислотам образуются полные эфиры соответствующих β -фосфонкарбоновых кислот. Механизм реакции присоединения может быть выражен следующей схемой:



Возможность другого механизма реакции путем предварительной перэтерификации компонентов с образованием диалкилфосфористой кислоты

Таблица 1

Формула	Т. кип. в $^\circ\text{C}$ и давление в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	$P, \%$		MR_D	
				найд.	выч.	найд.	выч.
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}=\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	123—124/3	1,4310	1,0941	13,17	13,02	56,31	56,
$n-(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}=\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9-n$	147—149/4	1,4382	1,0024	9,73	9,62	84,33	84,
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}=\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	123—125/5	1,4335	1,0761	12,32	12,28	61,09	60,
$n-(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}=\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOC}_4\text{H}_9-n$	153—155/3	1,4390	1,0019	9,51	9,23	88,41	88,
$n-(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}=\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOC}_4\text{H}_9-n$	155—157/5	1,4375	0,9911	9,33	9,23	88,82	88,

фира непредельной кислоты кажется нам менее вероятной, поскольку триалкилфосфористая кислота в этих условиях не присоединяется без катализатора к акрилатам.

Применяя вышеописанную реакцию, мы синтезировали этиловый и бутиловый эфиры β -фосфонпропионовой кислоты, этиловый, бутиловый и изобутиловый эфиры β -фосфонизомасляной кислоты, причем бутиловые эфиры синтезированы впервые. Константы полученных соединений приводятся в табл. 1.

Найденная нами реакция присоединения триалкилфосфитов к непредельным соединениям расширяет существующие методы получения эфиров фосфиновых кислот. В выполнении экспериментальной части этой работы принимала участие Мария Влад, за что авторы выражают ей благодарность.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступило
28 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

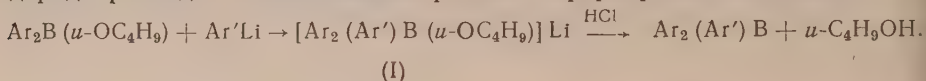
¹ А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, Диссертация, 1905. ² А. Н. Пудовик, Усп. хим., **23**, 547 (1954). ³ В. С. Абрамов, ЖОХ, **2**, 647 (1952). ⁴ В. С. Абрамов, ДАН, **95**, 991 (1954). ⁵ Гильм Камай, А. Кухтин, ДАН, **102**, 283 (1955). ⁶ А. Е. Арбузов, ЖРФХО, **59**, 239 (1927). ⁷ А. Н. Пудовик, ЖОХ, **22**, 473 (1952). ⁸ А. Е. Арбузов, А. А. Дунин, ЖРФХО, **46**, 295 (1914).

Б. М. МИХАЙЛОВ и В. А. ВАВЕР

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕСИММЕТРИЧНЫХ БОРТРИАРИЛОВ

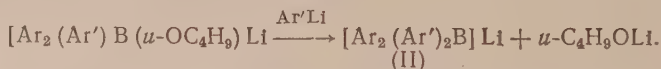
(Представлено академиком Б. А. Казанским 21 XII 1955)

Поставив перед собой задачу получить несимметричные бортриарилы, мы предприняли изучение реакции между литийариллами и эфирами диарилборных кислот, полученных действием реактива Гриньяра на триалкилбораты (1, 2). Предполагалось, что образующиеся при этой реакции литиевые соли триарилалкоксисборениевых кислот (I) будут при действии хлористого водорода распадаться на несимметричные бортриарилы по схеме:



Опыт показал, что образование борениевых солей (I) протекает сравнительно гладко, хотя и сопровождается побочной реакцией. Две соли — дифенил- α -нафтилизобутоксисборениеат лития (I, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ —, $\text{Ar}' = \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ —), образующийся при действии α -нафтиллития на изобутиловый эфир дифенилборной кислоты, и ди- α -нафтилфенилизобутоксисборениеат лития (I, $\text{Ar} = \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ —, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ —), получаемый действием фениллития на изобутиловый эфир ди- α -нафтилборной кислоты, были выделены в индивидуальном состоянии. В трех других случаях (литиевые соли дифенил- o -толилизобутоксисборениевой, трифенилизобутоксисборениевой, и ди- α -нафтил- o -толилизобутоксисборениевой кислот) комплексы не выделялись, и дальнейшие операции производились с их эфирными растворами, непосредственно полученным в процессе реакции.

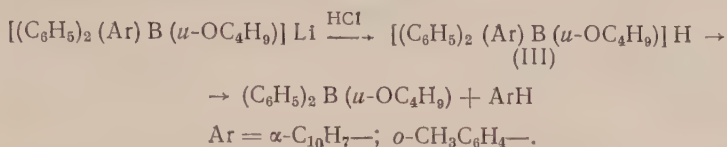
Борениевые соли (I) способны вступать в реакцию с литийароматическими соединениями, обменивая алкоксильную группу в комплексном анионе на арильный радикал и превращаясь в тетраарилные производные борениевой кислоты.



Так, в опытах по действию фениллития или o -толиллития на эфир дифенилборной кислоты, кроме солей (I), были также получены в небольшом количестве соответствующие литиевые соли тетрафенил- и дифенил-ди- o -толилборениевой кислот (II, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ —, $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_5$ —, $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ —).

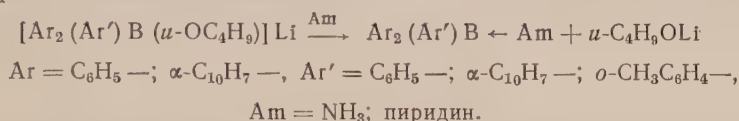
Поскольку в литературе имеется указание, что бортриарилы (трифенилбор) гидролизуются при действии соляной кислоты (3), было нецелесообразно проводить разложение комплексов (I) в водных растворах. Поэтому для перехода от солей (I) к бортриарилам было применено разложение их сухим хлористым водородом по методике, использованной одним из нас П. М. Аронович для получения эфира дифенилборной кислоты из дифенилдиизобутоксисборениеата лития (4). Однако этим путем удалось получить только трифенилбор из литиевой соли трифенилизобутоксисборениевой кислоты. В остальных исследованных случаях при действии на соль (I) сухого хлористого водорода происходило образование не бортриарила, эфира диарилборной кислоты. Так например, из литиевых солей дифенил- α -нафтилизобутоксисборениевой и дифенил- o -толилизобутоксисборениевой кислот по-

чилились не ожидаемые дифенил- α -нафтилбор и дифенил-*о*-толилбор, а изотилловый эфир дифенилборной кислоты.



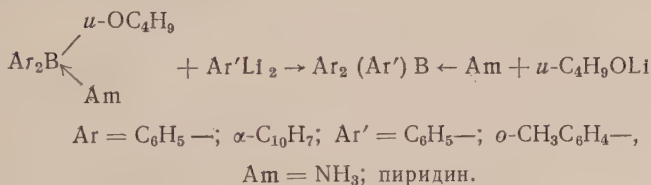
Таким образом, в приведенных примерах от комплексного аниона катиона (III) отделялся в виде иона и соединялся с протоном не наиболее электроотрицательный радикал — алкоксил, а анионы радикалов α -нафтила *о*-толила, занимающих по электроотрицательности среднее положение между фенилом и алкоксилем.

Расщепление литиевых солей триариллизобутоксиборониевых кислот с сохранением бортриарильной группировки удалось осуществить действием на соли (I) аммиака или пиридина. Молекула амина во всех случаях тесняет из комплексных анионов алкоксил-ион, в результате чего образуются нейтральные аминные комплексы смешанных триарильных соединений бора и алколюля лития.



Как аммиакаты, так и пиридинаты бортриариллов нерастворимы в воде благодаря этому легко отделяются от алколюля.

Аминные комплексы триарильных соединений бора получают также в действии литийариллов на аминные комплексы эфиров диарилборных кислот согласно уравнению:



Экспериментальная часть

Дифенил- α -нафтилизообутоксибороният лития и дифенил- α -нафтиламинбор. К эфирному раствору α -нафтил-аммиака (0,07 моля) при -10° и при интенсивном перемешивании в течение часа прибавлен раствор 16,6 г (0,07 моля) изобутилового эфира дифенилборной кислоты (¹) (т. кип. $122-122,5^\circ/2$ мм, уд. вес 0,9760) в 30 мл абсолютного эфира. Реакционная смесь размешивалась 2 часа при комнатной температуре, после чего образовавшийся кристаллический осадок был отфильтрован, промыт несколько раз небольшими порциями абсолютного эфира и высушен в вакууме. Получено 9,65 г (30% от теории) диэфирата дифенил- α -нафтилизообутоксиборонията лития.

Найдено %: C 78,12; H 8,25; B 2,24; Li 1,47
C₃₀H₃₈BOLi. Вычислено %: C 77,92; H 7,85; B 2,24; Li 1,50

Через фильтрат, полученный после выделения диэфирата литиевой соли, опущен ток сухого аммиака. Полученный аммиакат перекристаллизован из смеси бензола с пентаном (1 : 1). Вход аммиаката дифенил- α -нафтил-аммиака с т. пл. $185-187^\circ$ 6,20 г (30% от теории), считая на эфир дифенилборной кислоты).

Найдено %: C 84,24; H 6,40; B 3,55; N 4,59
C₂₂H₂₀BN. Вычислено %: C 85,45; H 6,52; B 3,50; N 4,53

Ди- α -нафтилфенилизобутоксидборениат лития. Опыт проводился аналогично предыдущему. Взято 0,028 моля фениллития свободного от бромистого лития ⁽⁵⁾, 9,40 г (0,028 моля) изобутилового эфира ди- α -нафтилборной кислоты ⁽²⁾. Комплекс осажден из концентрированного эфирного раствора *n*-гексаном. Получено 9,50 г (80%) кристаллического борениата лития.

Найдено %: В 2,44; Li 1,64
 $C_{30}H_{28}BOLi$. Вычислено %: В 2,52; Li 1,65

Дифенил- α -нафтилпиридинбор. К раствору 0,9 г диэфира дифенил- α -нафтилизобутоксидборениата лития в смеси 30 мл абсолютного эфира и 10 мл абсолютного бензола добавлено 0,5 мл пиридина. Раствор досуха упарен в вакууме, остаток разбавлен 30 мл воды. Нерастворимый в воде пиридинат отфильтрован, промыт водой и высушен в вакууме при 50°. Получено 0,63% (88% от теории) пиридината дифенил- α -нафтилбора с т. пл. 170—175°.

Найдено %: В 2,90; N 3,85
 $C_{27}H_{22}BN$. Вычислено %: В 2,91; N 3,77

Ди- α -нафтилфенилпиридинбор. По предыдущему 1,40 г ди- α -нафтилфенилизобутоксидборениата лития и 0,50 г пиридина получено 1,10 г (80% от теории) пиридината ди- α -нафтилфенилбора с т. пл. 213—215°.

Найдено %: В 2,52; N 3,49
 $C_{31}H_{24}BN$. Вычислено %: В 2,57; N 3,32

Ди- α -нафтил-о-толилпиридинбор. Из 0,011 моля о-толиллития и 0,011 моля изобутилового эфира ди- α -нафтилборной кислоты с последующей обработкой раствора литиевой соли 1,5 мл пиридина получено 2,25 г (46% от теории) пиридината ди- α -нафтил-о-толилбора с т. пл. 203—205°.

Найдено %: В 2,57; N 3,25
 $C_{32}H_{26}BN$. Вычислено %: В 2,48; N 3,22

Ди- α -нафтилфениламинбор. Через взвесь 2,15 г ди-нафтилфенилизобутоксидборениата лития в 30 мл абсолютного эфира пропущен ток сухого аммиака. Эфир удален в вакууме, остаток разбавлен водой. Аммиакат динафтилфенилбора отфильтрован, промыт водой и высушен в вакууме при 50°. Выход аммиаката 1,35 г (75% от теории), т. пл. 170—175° (спекается при 135—144°).

Найдено %: С 87,18; Н 6,66; В 2,95; N 3,47
 $C_{26}H_{22}BN$. Вычислено %: С 86,92; Н 6,17; В 3,01; N 3,90

Дифенил-о-толиламинбор. Дифенилди-о-толилборениат калия. Из 0,052 моля о-толиллития и равномолекулярного количества изобутилового эфира дифенилборной кислоты получено предыдущему с последующей обработкой эфирного раствора литиевой соли аммиаком 1,23 г (54,5% от теории) аммиаката дифенил-о-толилбора с т. пл. 175—178° (спекается при 147—150°).

Найдено %: С 83,50; Н 7,42; В 4,18; N 5,27
 $C_{19}H_{20}BN$. Вычислено %: С 83,53; Н 7,38; В 3,96; N 5,13

Из фильтрата осаждением раствором бромистого калия выделено 0,11 г бесцветного кристаллического дифенилди-о-толилборениата калия.

Найдено %: В 2,85
 $C_{26}H_{24}BK$. Вычислено %: В 2,80

Трифениламинбор. Тетрафенилборениат калия. Из 0,05 моля фениллития и равномолекулярного количества изобутилового эфира дифенилборной кислоты получено по предыдущему 1,20 г (65% от теории) аммиаката трифенилбора с т. пл. 202—204° ⁽⁶⁾. Из фильтрата раствором бромистого калия осаждено 0,1 г калиевой соли тетрафенилборной кислоты ⁽⁷⁾.

Найдено %: В 3,04
 $C_{24}H_{20}BK$. Вычислено %: В 3,02

Действие хлористого водорода на дифенил- α -нафтилизобутоксидборениат лития. 5,82 г диэфирата комплекса растворены в 30 мл абсолютного бензола, и через раствор пропущен ток сухого хлористого водорода. Раствор профильтрован, бензол удален в вакууме. Остаток растворен в пентане и обработан сухим аммиаком. Получено 3,12 г (97%) аммиаката изобутилового эфира дифенилборной кислоты с т. пл. 101—103°. Из фильтрата после удаления растворителя получено 1,10 г нафталина с т. пл. 79—80°. Аммиакат изобутилового эфира дифенилборной кислоты получен с 88%-ным выходом при действии аммиака на пентановый раствор эфира дифенилборной кислоты. Т. пл. 103—105° по данным Летсингера ⁽⁸⁾ т. пл. 64—67°.

Найдено %: C 75,25; H 8,74; B 4,19; N 5,32
 $C_{16}H_{22}BON$. Вычислено %: C 75,24; H 8,69; B 4,24; N 5,49

Действие хлористого водорода на дифенил- o -толилизобутоксидборениат лития. Эфирный раствор комплекса, полученный из 0,027 моля o -толиллития, и 6,40 г (0,027 моля) изобутилового эфира дифенилборной кислоты обработан сухим хлористым водородом. Выделено 4,80 г (70%) аммиаката изобутилового эфира дифенилборной кислоты с т. пл. 103—105° и 1,5 мл толуола.

Взаимодействие аммиаката изобутилового эфира дифенилборной кислоты с фениллитием. Эфирному раствору 0,0074 моля фениллития добавлена суспензия 1,88 г (0,0074 моля) аммиаката в 25 мл абсолютного эфира. Эфир удален в вакууме, остаток обработан водой. Получено 1,03 г (50%) аммиаката трифенилбора с т. пл. 203—205° ⁽⁵⁾.

Действие литийариллов на изобутиловые эфиры диарилборных кислот в присутствии пиридина. Эфирному раствору 0,005 моля фениллития без охлаждения добавлен 1,01 г (0,0043 моля) изобутилового эфира дифенилборной кислоты. Через несколько минут началось выделение кристаллов пиридината трифенилбора. Эфир удален в вакууме, остаток обработан водой. Получено 1,30 г (90%) пиридината трифенилбора ⁽⁶⁾ с т. разл. 215°.

Найдено %: B 3,30
 $C_{22}H_{20}BN$. Вычислено %: B 3,36

Таким же путем получен пиридинат ди- α -нафтил- o -толилбора, т. пл. 172—174°, выход 87%.

Найдено %: B 3,23
 $C_{24}H_{22}B$. Вычислено %: B 3,33

Получен также пиридинат ди- α -нафтил- o -толилбора (т. пл. 203—205°, выход 85%).

Все операции, связанные с изучением взаимодействия эфиров диарилборных кислот с литийарилами и с разложением литиевых комплексов, производились в атмосфере сухого азота.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
 Академии наук СССР

Поступило
 15 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

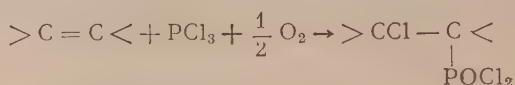
- ¹ Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, ДАН, 102, 531 (1955). ² Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 451 (1956). ³ R. Neuf, Ber., 87, 802 (1914). ⁴ Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, Изв. АН СССР, № 3, 322 (1956). ⁵ Woods, H. Gilman, Proc. Iowa Acad. Sci., 48, 251 (1941); Z. Woods, Iowa Coll. J. Sci., 19, 61 (1944). ⁶ E. Krause, Ber., 57, 813 (1924). ⁷ G. Wittig, K. J. Scherer et al., Ann., 563, 110 (1949). ⁸ R. Letsinger, I. Skoog, J. Am. Chem. Soc., 77, 2491 (1955).

Л. З. СОБОРОВСКИЙ, Ю. М. ЗИНОВЬЕВ и Л. И. МУЛЕР

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ХЛОРФОСФИНИРОВАНИЕ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ОЛЕФИНОВ

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 22 XII 1955)

При окислительном хлорфосфинировании* олефинов треххлористым фосфором образуются соответствующие хлорангидриды хлоралканфосфиновых кислот⁽¹⁾.



Некоторые факты, наблюдаемые при осуществлении реакции треххлористого фосфора и кислорода с пропиленом, указывали на образовании наряду с соединением $CH_3CHClCH_2POCl_2$, изомерного ему $CH_3CH(CH_2Cl)POCl_2$. Однако убедительных доказательств этому мы не получили.

Представлялось поэтому целесообразным исследовать окислительное хлорфосфинирование замещенных олефинов, на примере которых можно было бы более отчетливо проследить направление присоединения при взаимодействии их с треххлористым фосфором и кислородом.

В настоящей работе в условиях окислительного хлорфосфинирования исследовано поведение двух хлорпроизводных этиленового ряда: хлористого винила и хлористого аллила.

Нами показано, что хлористый винил при взаимодействии с треххлористым фосфором и кислородом образует смесь изомерных хлорангидридов дихлорэтанфосфиновой кислоты



Выделить из реакционной смеси индивидуальные соединения обычным фракционированием не удалось, так как смесь перегонялась в узком температурном интервале (см. табл. 1).

Наличие изомеров было доказано рядом превращений, которым подвергалась смесь образовавшихся дихлорангидридов. Действием избытка бутилового спирта при -5° полученные хлорангидриды превращались в соответствующие эфиры



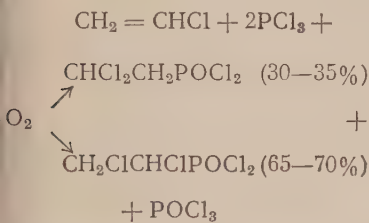
которые, как и исходные хлорангидриды, перегонялись в узких пределах. При последующей обработке указанных эфиров триэтиламином при 20° один из находящихся в смеси изомеров легко отщеплял хлористый водород, образуя бутиловый эфир 2-хлорэтанфосфиновой кислоты (V), в то время как другой изомер остается неизменным

* Реакцией окислительного хлорфосфинирования мы называем описанное нами взаимодействие углеводородов (или их производных), кислорода и треххлористого фосфора (или продуктов частичного замещения в нем хлора органическими остатками) результатом которого является возникновение фосфор-углеродной связи, образование хлорангидридов соответствующих алканфосфиновых кислот и превращение соединений трехвалентного фосфора в соединения пятивалентного (1-4).

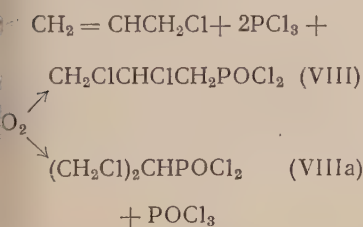
аметное отличие в температурах кипения соединений (III) и (V) позволило выделить из смеси индивидуальные вещества. В реакцию триэтиламином вступает лишь 30—35% исходной смеси эфиров дихлор-анфосфиновой кислоты (VI), а 65—70% остается неизменной, несмотря на применение избытка амина

повышение температуры, при которой производится дегидрохлорирование, до 60—70°. Строение неизмененного соединения, как дибутилового эфира 1,2-дихлорэтанфосфиновой кислоты (V), было установлено дегалоидированием цинковой пылью, в результате которого был выделен дибутиловый эфир этенфосфиновой кислоты (VII).

Полученные результаты показывают, что содержащийся в смеси (до обработки триэтиламином) другой изомер является эфиром 2,2-дихлоранфосфиновой кислоты (IV). Таким образом, окислительное хлорфосфинирование хлористого винила, в принятых нами условиях, протекает в двух направлениях



Окислительное хлорфосфинирование хлористого алкила приводит к образованию хлорангидрида дихлорпропанфосфиновой кислоты. Можно было ожидать, что и в данном случае процесс пойдет по тому же направлению:



Из полученной реакционной смеси было выделено ве-

Таблица

Свойства синтезированных соединений

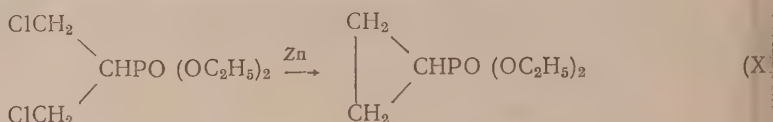
Соединение	Формула	Т. кип. в °C	Давл. в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Выход %	Примечание
						найд.	выч.		
(I)	$\text{CH}_3\text{ClCHClPOCl}_2$	208—210	750	1,6376	1,4998	38,79	39,22	68*	Смесь изомеров
(II)	$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{POCl}_2$	74—75	2,5	1,4548	1,4492	67,62	68,98	—	
(III)	$\text{CH}_2\text{ClCHClPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	143—145	3	1,0712	1,4502	63,89	63,65	—	
(V)	$\text{CHCl} = \text{CHPO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	119—120	4	1,4583	1,4510	67,34	68,98	74*	Смесь изомеров (III) и (IV)
(VI)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	134—136	3	—	—	—	—	—	
(VII)	$\text{CH}_3 = \text{CHPO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	101—102	4,5	0,9757	1,4300	58,23	58,78	—	
(VIII)	$\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{POCl}_2$	104—107	3	1,5891	1,5073	43,40	43,80	79	В веществе возможно присутствие $(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot \text{CHPOCl}_2(\text{VIIIa})$
(IX)	$\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	116—118	3	1,2457	1,4570	54,45	55,18	89	
(X)	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	90—91	12	1,0380	1,4312	44,41	44,40	17	
(XII)	$\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	110,5—111,5	3	1,3537	1,4685	45,35	45,85	74	
(XIII)	$\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2)_2$	137—140	2	1,2810	1,4709	62,98	62,91	7	
(XIV)	$\text{CH}_3\text{ClCHClCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$	т. пл. 67—68°	—	—	—	—	—	72	

* Суммарный выход смеси изомеров...

щество, строение которого установлено следующими превращениями. Действием избытка спирта при 0° хлорангидрид дихлорпропанфосфиновой кислоты превращали в диэтиловый эфир этой кислоты (IX). Полученный эфир подвергали дегалогидированию цинковой пылью в этаноле. В зависимости от строения исходного хлорангидрида можно было ожидать образования диэтилового эфира пропен-1-фосфиновой-3-кислоты (X)



или диэтилового эфира циклопропанфосфиновой кислоты (XI)



или смеси изомерных соединений (X) и (XI).

Выделенный эфир легко поглощал бром. Элементарный анализ и совпадение констант синтезированного диэтилового эфира с константами диэтилового эфира аллилфосфиновой (пропен-1-фосфиновой-3) кислоты, приготовленного по методу А. Е. Арбузова из триэтилфосфита и бромистого аллила, а также с литературными данными⁽⁵⁻⁷⁾, указывают на то, что выделенное вещество представляет собой соединение (X).

Строение полученного соединения подтверждено также его инфракрасным спектром, в котором наблюдалась частота, характерная для связи $>\text{C}=\text{C}<$ (1620 cm^{-1})*.

Низкий выход соединения (X) не позволяет, однако, с полной достоверностью утверждать, что окислительное хлорфосфинирование хлористого аллила идет только в одном направлении.

Помимо этилового эфира дихлорпропанфосфиновой кислоты, были синтезированы ее метиловый (XII) и аллиловый (XIII) эфиры. Кроме того, из дихлорангидрида дихлорпропанфосфиновой кислоты получена дихлорпропанфосфиновая кислота (XIV).

Окислительное хлорфосфинирование хлористого винила и хлористого аллила осуществлялось пропусканием кислорода через смесь соответствующего хлоролефина с треххлористым фосфором при низких температурах, обеспечивающих жидкое состояние вводимого в реакцию галоидпроизводного (соответственно, -20° и $+15^\circ$).

Заслуживают быть отмеченными относительно высокие выходы продуктов окислительного хлорфосфинирования в обоих примерах проведения реакции с галоидированными олефинами (особенно, если их сравнить с выходами, полученными для соответствующих углеводородов, этилена и пропилена).

Поступило
19 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, М. А. Энглин, ДАН, 62, 293 (1949).
- ² Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, М. А. Энглин, ДАН, 73, 333 (1950).
- ³ Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мулер, Л. З. Соборовский, ЖОХ, 24, 380 (1954).
- ⁴ Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, ЖОХ, 24, 516 (1954).
- ⁵ Л. Н. Парфентьев, Уч. зап. Казанск. унив., кн. 1, 52 (1928).
- ⁶ М. Х. Шафиев, Тр. Самаркандск. учит. инст., 5, 29 (1947).
- ⁷ А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 714.

* Инфракрасный спектр вещества был снят С. С. Дубовым.

Т. В. ТАЛАЛАЕВА, М. М. НАДЬ
и член-корреспондент АН СССР К. А. КОЧЕШКОВ

ЭФИРАТЫ И ДИОКСАНАТЫ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Класс комплексных металлоорганических соединений приобрел в настоящее время большое теоретическое и практическое значение. Это в большой мере относится и к металлоорганическим соединениям щелочных металлов.

В настоящей статье мы сочли необходимым сообщить о свойствах некоторых эфиратов и диоксанатов* индивидуальных литийорганических соединений и приемах их получения в чистом виде.

Класс комплексов литийорганических соединений с простыми эфирами был открыт Гроссе (1929) на примере диэфирата трифенилметиллития (1). Позднее Б. М. Михайлов с сотр. описали несколько эфиратов (2) и диоксанатов (3) ArLi , допустив при этом ряд ошибок и противоречий**. Виттиг с сотр. (5) описали эфират дифениллитийнатрия $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Li}]\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, подобный найденному им в эфирных растворах (но не выделенному) димерному комплексу фениллития $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Li}]\text{Li}$. Эти соединения являются первыми членами следующего ряда комплексов: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Li}]\text{Li}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Be}]\text{Li}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{V}]\text{Li}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Al}]\text{Li}$ и т. п., распространяющегося как на ароматические, так и на алифатические соединения (6). Действием диоксана на эфирные растворы указанных соединений, как показал Виттиг (6), образуются диоксанаты, например, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Mg}]\text{Li} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ или $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cd}]\text{Li} \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

По нашим данным эфираты алифатических и простейших ароматических литийорганических соединений (этиллития, фенил- и толиллития) обладают чрезвычайно высокой растворимостью, даже при низких температурах.

Нами выделен из эфирного раствора *n*-толиллития при -70° соответствующий эфират $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. В этих условиях из эфирного раствора фениллития получены кристаллы, содержание эфира в которых колебалось от 1,3 до 1,6 мол. на 1 мол. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, что, очевидно, связано с трудностью высушивания их при низкой температуре. Эфират этиллития выделить в индивидуальном виде не удастся. При -75° раствор 3,5 г чистого этиллития в 15 мл эфира застывает в сплошную восковидную массу, растворяющуюся при повышении температуры или при разбавлении.

Препятствием для выделения чистых металлоорганических соединений $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}, \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li})$ или их эфиратов из эфирных растворов может быть образование комплексов с неорганическими солями (LiBr, LiI и др.). Вероятно, что по этой же причине затруднено выделение чистого дифенилбериллия из обычных реакционных смесей (6). Влияние характера радикала можно отметить на примере эфирата α -нафтиллития, который легко кристаллизуется в присутствии избытка эфирата бромистого лития и может быть получен в чистом виде обменной реакцией этиллития с α -бромнафталином при -15° (ср. (2)).

* Везде 1,4-диоксан.

** Неправильное толкование ими тройного комплекса фениллития $2\text{C}_6\text{H}_5\text{Li} \cdot \text{LiBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ как эфирата фениллития нами было отмечено ранее (4).

Получение чистых диоксанатов литийорганических соединений мы проводили обычным путем, — прибавлением диоксана, до прекращения выделения осадка, к растворам чистых (не содержащих галоидных солей) литийорганических соединений * в эфире, при охлаждении. Выделенные нами диоксанаты содержали на 1 мол. литийорганического соединения 1 мол. диоксана. Особый интерес представляет впервые выделенный в индивидуальном состоянии диоксанат этиллития. Для более полного подтверждения строения полученных диоксанатов, кроме анализа на литий, мы определяли содержание диоксана по разработанному нами приему, в виде комплекса с бромистым литием.

Пытаясь получить по методике Б. М. Михайлова и Н. Г. Черновой ⁽⁹⁾ описанные ими диоксанаты литийорганических соединений $\text{ArLi} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, мы пришли к неожиданным выводам о полной невоспроизводимости результатов и анализов, приведенных в этой работе. В условиях, описанных Б. М. Михайловым и Н. Г. Черновой, — при действии раствора арилбромидов в избытке диоксана на 2 *n* раствор *n*-бутиллития в бензоле, при энергичном саморазогревании, действительно выпадают осадки, но эти осадки отнюдь не являются диоксанатами, описанными указанными авторами, а представляют собой смеси, состоящие в главной массе из диоксаната бромистого лития. В случае, соответствующем «диоксанату» фениллития, содержание бромистого лития в осадке 30—35%, соответственно, для «диоксанатов» α -нафтиллития и *n*-толиллития 28 и 42% бромистого лития **.

Кроме того, мы можем также отметить, что при действии избытка диоксана на суспензию *n*-толиллития в бензоле, т. е. в тех же условиях, но с известным ArLi , образующийся диоксанат переходит в раствор без заметного разогревания (не давая осадка). Наблюдавшееся же Михайловым и Черновой энергичное разогревание не относится к образованию диоксаната, а является результатом взаимодействия *n*-бутиллития и диоксана (ср. ⁽⁷⁾).

Интересно также отметить, что при действии диоксана на растворенные в эфире тройные комплексы $2\text{RLi} \cdot \text{LiBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, где R — фенил или *n*-толил ⁽⁴⁾, выпадают осадки, где отношение $\text{RLi} : \text{LiBr} : \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ найдено равным 2 : 1 : 3. Эти осадки, вероятно, являются смесью описанных выше диоксаната RLi и диоксаната бромистого лития ***.

Экспериментальная часть

Все операции проводились в среде чистого азота, в специальной аппаратуре ⁽⁹⁾, с сухими чистыми растворителями и веществами ⁽⁴⁾.

Эфират *n*-толиллития, $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. 3,8 г *n*-толиллития в 25 мл абс. эфира охлаждено до -70° . Осадок отсосан при этой же температуре, промыт дважды охлажденным эфиром (-70°), высушен в токе азота, с постепенным повышением температуры до -30° , до рассыхания осадка. Вес 3,15 г; анализ приводится в табл. 1, А.

Эфират α -нафтиллития, $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Li} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. К 1,8 г (0,05 мол.) этиллития ⁽⁹⁾ в 30 мл эфира при -30° медленно прибавляют по каплям, охлажденный до -15° раствор 10,3 г (0,05 мол.) α -бромнафталина.

* Неясно, почему, применяя разработанную нами методику выделения индивидуальных литийорганических соединений из соотв. R_3Sb в среде бензола, Б. М. Михайлов и П. М. Аронович ⁽¹²⁾ сочили для себя более удобным сослаться на работы Гильмана и Вудса, которые таким путем индивидуальных ArLi никогда не получали и не описывали ⁽¹³⁾.

** Когда настоящая работа уже была подготовлена к печати, появилась статья Н. Г. Черновой и Б. М. Михайлова ⁽¹¹⁾, которые, применив методику, исключавшую образование бромистого лития в момент реакции, пришли к правильным результатам о составе диоксанатов RLi ; однако они не отказались от описанных ранее «бисдиоксанатов» ⁽³⁾, трактуя их теперь как комплексы RLi с участием диоксана и бензола, что не отвечает действительности.

*** О подобном действии диоксана на $(\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr})_2 \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ с выделением нерастворимого $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ и растворимого в диоксане $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ см. ⁽⁸⁾.

Таблица 1

Попыты	Комплекс в г	H_2SO_4 0,1н	Li, %	RLi, %	Эфир или ди- оксан по разности, %	Эквиваленты		
						RLi	эфир или диоксан***	LiBr
А	0,2515	14,50	4,00	56,49	43,51	1	1,01	нет
А	0,2442	14,30	4,07	57,63	42,63	1	0,98	"
Б	0,2751	13,15	3,32	64,01	35,99	1	1,01	"
Б	0,2150	10,25	3,31	63,84	36,17	1	1,02	"
В	0,2247	17,45	5,39	27,91	72,09	1	1,05	"
В	0,1990	15,30	5,33	27,64	72,36	1	1,06	"
Г	0,2631	13,10	3,46	48,79	51,21	1	1,16	"
Г	0,2841	14,25	3,53	48,80	51,20	1	1,16	"
Д	0,2890	13,30	3,19	61,62	38,38	1	0,95	"
Д	0,2158	9,93	3,19	61,61	38,39	1	0,95	"
Е*	0,2636	9,95	2,61	31,68	51,03	2	3,06	1,05
Е*	0,1708	6,15	2,49	30,23	52,73	2	3,32	1,08
Ж**	0,3538	12,20	2,39	33,79	48,54	2	3,18	1,18
Ж**	0,2729	9,85	2,50	35,36	46,82	2	2,94	1,13

* $AgNO_3$ 0,1н 5,25 и 3,35 мл; LiBr в %: 17,29 и 17,04.

** $AgNO_3$ 0,1н 7,20 и 5,60 мл; LiBr в %: 17,67 и 17,82.

*** Определение диоксана в виде $LiBr \cdot C_4H_8O_2$ см. в тексте.

50 мл эфира, оставляют на 15 мин. при охлаждении, осадок отсасывают, промывают дважды охлажденным до -15° эфиром, сушат в токе азота. Вес 5,9 г, анализ см. табл. 1,Б (ср. (2)).

Диоксана т этиллития, $C_2H_5Li \cdot C_4H_8O_2$. К 3,2 г этиллития (4) 40 мл абс. эфира приливают по каплям при 0° 5 мл диоксана. Белоснежный осадок диоксана отсосан, промыт 3 раза охлажденным эфиром, высушен в токе азота при комнатной температуре в течение 1 часа. Вес 3,82 г; анализ см. табл. 1,В. Осадок обугливается в смеси воздуха с азотом, при доступе воздуха взрывает.

Диоксана т *n*-толиллития, $n-C_6H_5Li \cdot C_4H_8O_2$. К 3,8 г *n*-толиллития (9) в 25 мл абс. эфира при 0° приливают постепенно 3 мл диоксана в 10 мл абс. эфира. Через 1 час осадок отсасывают (обработку см. выше). Вес 2,5 г (анализ см. табл. 1,Г). Определение диоксана: из 0,8 г диоксана *n*-толиллития получено 0,71 г $LiBr \cdot C_4H_8O_2$. Отношение RLi и диоксана найдено равным 1 : 0,92.

Диоксана т α -нафтиллития, $\alpha-C_{10}H_7Li \cdot C_4H_8O_2$. 3,2 г эфирата нафтиллития (см. выше) растворяют в 70 мл эфира и при $+10^\circ$ приливают 5 мл диоксана в 15 мл эфира. Через 20 мин. отсасывают осадок (обработку см. выше). Вес 3,15 г; анализ см. табл. 1,Д. Определение диоксана: из 2,0 г комплекса получено 1,46 г $LiBr \cdot C_4H_8O_2$. Соотношение RLi и диоксана найдено равным 1 : 0,92 (ср. (11)).

Диоксана т бромистого лития* $LiBr \cdot C_4H_8O_2$. Эфирным раствором бромистого лития осаждают количественно диоксан в виде диоксана бромистого лития из эфирных растворов или смеси эфир + бромбензол (1 : 1). Осадок промывают абс. эфиром (2—3 раза), сушат в токе азота в сухом воздухе. Анализ на бром производился при помощи 0,1 н $AgNO_3$.

Найдено %: Br 45,85; 45,79

$LiBr \cdot C_4H_8O_2$. Вычислено %: Br 45,71

Определение диоксана в диоксанах RLi. 1—2 г комплекса смешивают с 15—20 мл чистого бромбензола, постепенно отгоняют с небольшим дефлегматором смесь диоксана с бромбензолом до 154° , собирая отгон в 15—20 мл абс. эфира. Диоксан осаждают небольшим избыт-

* Иные методы получения см. (10).

ком эфирного раствора бромистого лития⁽⁴⁾; выделение и анализ см. выше. Прибор должен быть защищен от влаги воздуха.

Диоксаны и тройные комплексы $2\text{ArLi} \cdot \text{LiBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ⁽⁴⁾. При действии 10 мл диоксана на эфирные растворы (5 г в 30 мл) тройных комплексов фенил- и *n*-толиллития при 10° выпадают осадки, их фильтруют, промывают 3 раза эфиром, сушат (2,1 и 6,8 г). По анализу состав осадка отвечает отношению $\text{ArLi} : \text{LiBr} : \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 2 : 1 : 3$. Анализ см. табл. табл. 1, Е и Ж. Определение диоксана в виде $\text{LiBr} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ соответствует 3 мол. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ в обоих случаях.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
14 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Grosse, Ber., 59, 2646 (1926). ² Б. М. Михайлов, Н. Г. Чернова, ДАН, 78, 489 (1951); 70, 237 (1950); 74, 939 (1950); 84, 967 (1952); Б. М. Михайлов, А. Д. Чинаева, Сборн. статей по общ. химии, 1, 626 (1953). ³ Б. М. Михайлов, Н. Г. Чернова, ДАН, 84, 967 (1952). ⁴ Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ДАН, 104, 260 (1955). ⁵ G. Wittig, R. Ludwig, R. Polster, Ber., 294 (1955). ⁶ G. Wittig, F. Meyer, G. Lange, Chem. Ann., 571, 184 (1951). ⁷ Г. А. Разуваев, Т. Г. Брилкина, ДАН, 91, 861 (1953); 85, 815 (1953). ⁸ Н. Gilman, A. Haubein, H. Hartzfeld, J. Org. Chem., 19, 1034 (1954). ⁹ Т. Вевер, Chem. Abstr., 1945, 2485; R. Kullman, C. R., 231, 866 (1951). ¹⁰ Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 1. ДАН, 77, 621 (1951). ¹¹ H. Rheinboldt, A. Luuyken, H. Schmitz, J. pr. Chem., 2, 148, 81 (1937). ¹² Н. Г. Чернова, Б. М. Михайлов, ЖОХ, 25, 2280 (1955). ¹³ Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, ДАН, 98, 104 (1954). ¹⁴ R. Jones, H. Gilman, Chem. Rev., 54, 864, 875 (1954); J. Wood, H. Gilman, Chem. Abstr., 1942, 3492; J. Woods, Chem. Abstr., 1945, 693; O'Donnel, Chem. Abstr., 1946, 4689; А. П. Сколдинов, К. А. Кочешков, Синтетические методы в области металлоорганических соединений сурьмы и висмута, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947, стр. 104.

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, академик А. А. БАЛАНДИН и Н. М. НАЗАРОВА

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ *n*-ГЕПТАНА ПРОПИЛЕНОМ И *n*-БУТАНА БУТИЛЕНОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Ранее было показано, что в условиях высоких давлений (>300 атм.) и повышенных температур ($>400^\circ$) предельные углеводороды пропан, *n*-бутан ⁽¹⁾ и *n*-пентан ⁽²⁾ вступают в реакцию с пропиленом, причем образуется ложная смесь углеводородов. Несомненно, одним из основных направлений в этом процессе является алкилирование парафинов олефинами.

Данная работа имела целью выяснить возможность вовлечения в процесс алкилирования углеводородов с большим числом атомов углерода: *n*-гептана и *n*-бутилена.

Реакция проводилась на установке проточного типа. В качестве катализатора применялась окись алюминия, которая обрабатывалась водным раствором бифторида калия (10% к весу Al_2O_3) и разбавленной серной кислотой и затем промывалась водой. Детальное описание установки, методики опыта и способа приготовления катализатора дано в ⁽¹⁾.

Алкилирование *n*-гептана пропиленом. Алкилирование алканов от бутана до додекана олефинами в статических условиях присутствия хлористого алюминия при $25-40^\circ$ и давлении 1—15 атм. изучалось Ипатьевым с сотр. ⁽³⁾. Однако экспериментальные данные приведены только по алкилированию изобутана и *n*-гексана этиленом.

К. П. Лавровский и А. А. Михновская ⁽⁴⁾ алкилировали *n*-гептан пропиленом при 400° и 30 атм. в присутствии алюмосиликатного катализатора. Экспериментальные данные авторами не приведены, указывается лишь, что в жидких продуктах почти не содержалось непредельных.

Нами изучался процесс алкилирования в проточной системе под высоким давлением в присутствии твердого катализатора. Применялся продажный *n*-гептан, очищенный от примесей обработкой концентрированной серной кислотой с последующим промыванием раствором соды и водой. После высушивания *n*-гептан был дополнительно очищен пропусканием над силикагелем, после чего имел т. кип. $97-98^\circ$ и n_D^{20} 1,3800.

Пропилен был получен дегидратацией изопропилового спирта над окисью алюминия. Условия и результаты опытов приведены в табл. 1. Опыты про-

Таблица 1

№ опыта	Т-ра в °C	Давл. в атм.	Вес. отношение гептан пропилен	Объемн. скорость	Характеристика жидких продуктов по фракциям								
					до 75°		75—100°		100—150°		150—175°		остаток
					объемн. % в алкilate	бромн. число	объемн. % в алкilate	бромн. число	объемн. % в алкilate	бромн. число	объемн. % в алкilate	бромн. число	
1	450	500	3,1	1,1	19,0	49	12,7	43	10,0	27	27,6	27	30,0
2	450	500	1,4	3,2	17,1	—	8,5	34	14,6	50	16,8	27	43,6
3	450	500	4,3	3,1	13,0	—	12,6	22	8,7	51	21,7	33	43,5

водились при 450° и 500 атм. Отношения гептана к пропилену варьировались в пределах 1,4—4,3. Объемная скорость пропускания жидкой смеси выражена в литрах на 1 л катализатора в час.

Полученные катализаты подвергались ректификации на колонке мощностью в 28 теоретических тарелок. В выделенных фракциях определялись непредельные бромным методом, а также их показатели преломления. Декановая фракция подвергалась хроматографическому разделению на силикагеле.

Из табл. 1 видно, что ожидаемая декановая фракция (150—175°) больше любой другой фракции (гептановой, октановой или нонановой). Она составляет 22—28 объемн. % полученного катализата. Бромное число ее ниже

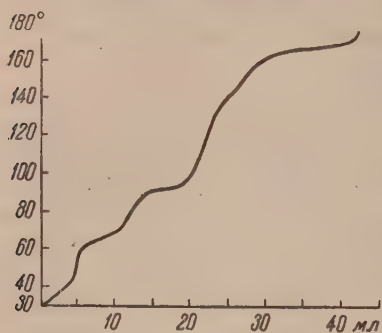


Рис. 1

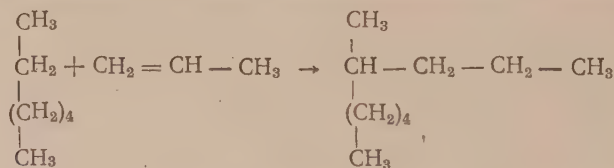
бромных чисел других фракций. Как видно из кривой разгонки катализата опыта (рис. 1), основная масса декановой фракции (~65%) выкипает в пределах 163—169°. После удаления из нее непредельных пропусканием через силикагель фракция имела константы: n_D^{20} 1,4145 и d_4^{20} 0,7391.

Определение степени разветвленности углеводородов методом инфракрасных спектров⁽⁵⁾ показало, что эта фракция в основном состоит из монозамещенного декана — метилнонана. Так как в спектре комбинационного рассеяния света этой фракции отсутствует частота 954 см⁻¹, ха-

рактеризующая разветвление на краю цепочки⁽⁶⁾, то, следовательно, метильная группа стоит не в положении 2.

По наблюдениям Ю. П. Егорова, если СН₃ группа в моноалканах (С₉ и выше) занимает положение 3, интенсивность частоты 2856 см⁻¹ в спектре КРС равна или больше интенсивности частоты 2875 см⁻¹. В нашем случае ее интенсивность меньше, т. е. СН₃-группа не находится также в положении 3. Таким образом, она может занимать лишь положение 4 или 5.

По аналогии с ранее полученными результатами^(1, 2) можно предположить, что и в данном случае пропилен алкилирует *n*-гептан по месту атома углерода в положении 2, давая малоразветвленный углеводород



Свойства выделенного нами углеводорода действительно близки к свойствам 4-метилнонана, для которого в⁽⁷⁾ даются константы: т. кип. 165,7°, n_D^{20} 1,4123 и d_4^{20} 0,7323. Декановая фракция содержала также 7 об. % ароматических углеводородов, выделенных при хроматографическом разделении ее на силикагеле.

В оп. 2 с 42% пропилена в исходной смеси полученный катализат имел в основном предельный характер (бромное число 40). 81% катализата выкипал до 250°. Общий выход конденсата при объемной скорости 1,1 составил 127% на пропущенный пропилен (опыт 1). Из литературных данных видно, что в статических условиях даже при 400° и атмосферном давлении⁽⁸⁾ *n*-гептан сильно крекируется. Однако с повышением давления от 620 до 1860 атм. крекинг снижается⁽⁹⁾. Наоборот, в динамических условиях при нормальном давлении, 500° и в присутствии алюмоциркониевого катализатора *n*-гептан почти не крекируется⁽¹⁰⁾. При пропускании над катализатором одного *n*-гептана при 450° и 500 атм. возвратилось 95% неизменного

тана. Лишь 5% его превратилось в углеводороды, кипящие ниже и выше гептана. В газообразные продукты превратилось ~1% гептана. Из смеси гептана с пропиленом в аналогичных условиях жидких углеводородов образуется в 6—7 раз больше (38% на взятый гептан).

Следует отметить, что все 4 опыта были проведены с одной и той же порцией катализатора, который таким образом проработал около 8 час. без регенерации.

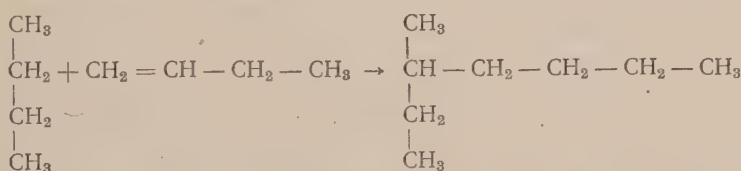
Алкилирование *n*-бутана бутиленом. Опыты проводились со смесями, содержащими 16—18 об. % бутилена при давлениях 500 до 1500 атм. в интервале температур 420—480° при объемной скорости 0,5. Чистота применявшихся бутилена и бутана была, соответственно, 97%.

Таблица 2

№	Т-ра в °С	Давл. в атм.	Вес. отн. бутан бутилен	Объемн. скорость	Характеристика жидких продуктов по фракциям				
					50—100°		100—125°		Остаток
					объемн. % в ката- лизате	бромн. число	объемн. % в ката- лизате	бромн. число	
4	460	500	5,2	5,7	14,8	90	37,3	27	47,7
5	450	1000	5,2	3,3	14,7	63	42,0	38	43,0
6	440	1500	5,2	3,2	12,0	72	31,0	50	56,0
7	480	500	4,5	4,2	16,7	—	32,6	57	50,5
8	425	500	4,5	3,6	8,0	—	37,3	98	54,5
9	465	500	—	8,4	16,0	57	21,4	60	62,4
10	245	500	—	5,3	12,2	93	28,6	160	58,0

Из табл. 2 видно, что ожидаемая октановая фракция составляет 37—42% полученного катализата. 59 мл этой фракции были подвергнуты ректификации на колонке в 47 теоретических тарелок. При этом была выделена чистая фракция 117—119°, из которой после пропускания над силикагелем получено около 20 мл углеводорода предельного характера с n_D^{20} 1,4012 и d_4^{20} 0,7158.

Методом комбинационного рассеяния света по частотам в см^{-1} : 762; 874; 825; 1040; 1064; 1147; 1167 и 1302, соответствующим атласу спектров, было установлено, что данная фракция в основном состоит из 3-метилгептана. Следовательно, алкилирование бутана бутиленом протекает по вторичному атому углерода



Причем бутилен реагирует главным образом в форме α -изомера.

Из оп. 4—6 видно, что с повышением давления от 500 до 1500 атм. содержание непредельных в катализате и части катализата, кипящей выше 125°, возрастает. Снижение температуры до 425° (опыт 8) приводит к замедлению реакции алкилирования и заметному повышению выхода продуктов полимеризации (бромное число октановой фракции в этом опыте достигло 98). Для выяснения поведения одного бутилена в условиях реакции были проведены опыты с бутиленом при 245 и 465° и давлении 500 атм. В опыте 4 при 245° был получен высоконепредельный катализат — продукт полимеризации бутилена; степень превращения бутилена в жидкие продукты не превышала 8%. При 465° (опыт 9) степень превращения бутилена в жидкие продукты достигла 50%. При фракционировании этого катализата на ко-

лонке в 28 теоретических тарелок была выделена октановая фракция (100—125°) в количестве 21,4 об. % с бромным числом 60, что говорит о значительном содержании в ней предельных углеводородов.

Из рис. 2 видно большое сходство кривых разгонки катализаторов, полученных в опытах 4 и 9. В частности, в обоих случаях наблюдается образ

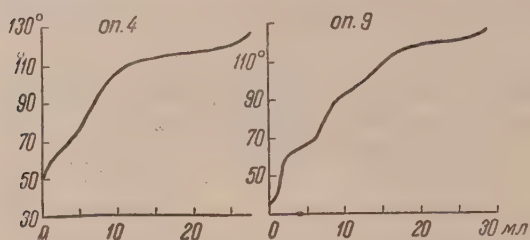


Рис. 2

вание узкой фракции с т. кип. 117—119°. Повидимому, в опыте 9 образуется 3-метилгептан.

Показано ⁽¹¹⁾, что 3-метилгептан может быть так же продуктом другой реакции перераспределения водорода октене-1 (при 450° в присутствии алюмосиликатного катализатора). Так как при

образовании после 30-минутного опыта 9 с одним бутиленом составило 25%, то можно предположить, что предельность катализатора здесь достигается за счет реакции перераспределения водорода. В опыте 4 отложение углерода на катализаторе за 3 часа работы составило всего лишь 6%; в данном случае реакция перераспределения не должна играть большой роли. Учитывая также то обстоятельство, что в опытах 4—7 (алкилирование бутана бутиленом) выход октановой фракции в 1,5—2 раза больше, чем в опыте 9, а предельность в 2 раза меньше, можно с уверенностью сказать, что катализатор, полученный из смеси бутилена с *n*-бутаном, представляет собой главным образом продукт реакции алкилирования.

Результаты нашей работы показывают, что не только низшие — газобразные, но и жидкие нормальные углеводороды (пентан, гептан) способны алкилироваться олефинами. Поэтому можно предположить, что образующийся в процессе первичный продукт алкилирования подвергается дальнейшему алкилированию олефинами. Это является одной из причин сложного характера алкилата.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Н. М. Назарова, ДАН, № 5, 1011 (1954).
- ² Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Н. М. Назарова, Ю. П. Егоров, ДАН, 105, № 6 (1955).
- ³ V. N. Ipatieff, A. V. Gross, H. Pines, V. S. Komarovskiy, J. Am. Chem. Soc., 58, 913 (1936).
- ⁴ К. П. Ларовский, Материалы конференции ИМГУ, 1944.
- ⁵ Х. М. Миначев, Н. И. Шумкин, Л. М. Феофанова, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, 3, 352 (1954).
- ⁶ Б. И. Степанов, ЖФХ, 20, 917 (1946).
- ⁷ G. Galingaert, H. Soroc, J. Am. Chem. Soc., 58, 635 (1936).
- ⁸ L. R. Herndon, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., 50, 3066 (1928).
- ⁹ М. Г. Гоникберг, А. Е. Гаврилова, Б. А. Казанский, ДАН, 89, № 3, 483 (1953).
- ¹⁰ B. S. Greensfelder, H. N. Goggin, Ind. Eng. Chem., 37, No. 6, 514 (1945).
- ¹¹ А. А. Петров, А. В. Фрост, ДАН, 151 (1949).

С. И. ХРОМОВ, Д. А. КОНДРАТЬЕВ, Е. С. БАЛЕНКОВА
и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

КОНТАКТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,1'-ДИМЕТИЛДИЦИКЛОГЕКСИЛА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ

В исследованиях Б. А. Казанского и А. Л. Либермана по контактными превращениям 1,1-диметилциклогексана в присутствии платинированного угля было показано, что этот углеводород в условиях дегидрогенизационного катализа превращается в толуол, который частично метилируется, образуя орто- и мета-ксилолы (¹).

Аналогичные превращения в принятых условиях опыта претерпевают и другие 1-метил-1-алкилциклогексаны. Так, на примере с 1-метил-1-этил-, 1-метил-1-пропил- и 1-метил-1-бутилциклогексаном нами было установлено, что в присутствии платинированного угля, при температуре 320° эти углеводороды претерпевают дегидрогенизацию с образованием толуола и соответствующих моноалкилбензолов, причем образовавшийся толуол частично метилируется до орто- и мета-ксилолов (²).

Сравнивая между собой поведение изученных 1-метил-1-алкилциклогексанов в условиях дегидрогенизационного катализа, следует отметить, что с ростом числа углеродных атомов в алкильном радикале увеличивается относительная прочность молекулы исходного углеводорода к контактными превращениям, в принятых нами условиях опыта. При дегидрогенизации 1-метил-1-алкилциклогексанов преимущественному отщеплению подвергается метильная группа, а не другой алкильный радикал, что в конечном итоге приводит к пониженному выходу толуола в сравнении с выходом соответствующего алкилбензола.

Нам казалось интересным изучить в условиях дегидрогенизационного катализа поведение 1,1'-диметилдициклогексила — углеводорода симметричного строения, имеющего в молекуле два четвертичных углеродных атома в двух шестичленных циклах, связанных между собой.

Синтезированный нами 1,1'-диметилдициклогексил контактировался при температуре 320° с 10% платинированным углем. Из катализата методом хроматографирования на силикагеле, фракционированием и вымораживанием были выделены: толуол, флуорен, 1-метил-1-фенилциклогексан, орто-толилбензол, дифенил и 1-метил-1-циклогексилциклогексан.

Примерное процентное содержание углеводородов в катализате следующее: толуола около 70%, флуорена около 14%, орто-толилбензола около 4%, 1-метил-1-фенилциклогексана около 4%, дифенила около 6%, 1-метил-1-циклогексилциклогексана около 2%.

Значительное количество толуола в продуктах катализа указывает на то, что при контактировании 1,1'-диметилдициклогексила с платинированным углем при 320°, наряду с дегидрогенизацией, в основном, идет расщепление молекулы по 1,1'-углерод-углеродной связи (связь между циклами).

Это явление находится в противоречии с предшествующими наблюдениями, согласно которым преимущественному отщеплению в условиях дегидрогенизационного катализа в гем-метилалкилциклогексанах подвергается метильная группа, а способность к отщеплению алкильной группы уменьшается с увеличением в ней числа углеродных атомов. Такое несоот-

ветствие, очевидно, можно объяснить тем, что при дегидрогенизационном катализе 1,1'-диметилдициклогексила, в результате взаимодействия молекулы углеводорода с катализатором, в обоих шестичленных циклах 1,1'-диметилдициклогексила возникают силы, направленные на расщепление и разрыв общей для этих циклов углерод-углеродной связи, что в конечном счете и приводит к образованию толуола как главного продукта катализа.

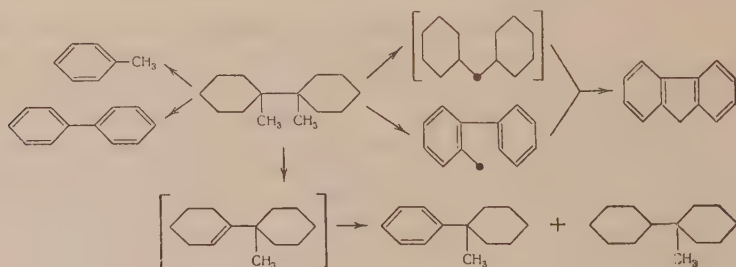
Однако присутствие в продуктах катализа небольшого количества диметилфенила, 1-метил-1-фенилциклогексана и 1-метил-1-циклогексилциклогексана говорит о том, что при каталитических превращениях 1,1'-диметилдициклогексила от его молекулы отщепляются также, хотя и в небольшой степени, одна или две метильные группы.

Наличие флуорена в катализате свидетельствует о том, что, наряду с указанными типами реакций, при контактировании 1,1'-диметилдициклогексила с платинированным углем идет отрыв одной метильной группы и дегидрогенизация шестичленного цикла, а затем другая метильная группа мигрирует в орто-положение, и одновременно с дегидрогенизацией второго шестичленного кольца происходит замыкание в образующемся орто-толилбензоле нового пятичленного цикла, что и приводит к получению флуорена.

Литературные данные подтверждают возможность образования флуорена из орто-толилбензола в условиях дегидрогенизационного катализа [2].

Можно предположить, что образование в катализате 1-метил-1-фенилциклогексана и 1-метил-1-циклогексилциклогексана, повидимому, происходит следующим образом: в первую очередь отщепляется одна из геминальных групп с образованием метана и 1-метил-1-циклогексенциклогексана, который затем претерпевает дальнейшее превращение по двум направлениям. Во-первых, происходит дальнейшая дегидрогенизация шестичленного кольца, лишенного геминальной метильной группы, и образование 1-метил-1-фенилциклогексана, а во-вторых, 1-метил-1-циклогексенциклогексан претерпевает «необратимый катализ» по Н. Д. Зелинскому, в результате чего образуется 1-метил-1-циклогексилциклогексан и вновь 1-метил-1-фенилциклогексан.

Полученный экспериментальный материал позволяет привести следующую возможную схему превращений 1,1'-диметилдициклогексила при контактировании его с платинированным углем при 320°.



Экспериментальная часть

Синтез 1,1'-диметилдициклогексила. Из циклогексана и метилмагнийиодида по реакции Гриньяра был синтезирован 1-метилциклогексанол-1, который встряхиванием на холоду с соляной кислотой был превращен в 1-хлор-1-метилциклогексан. Полученный хлорид взаимодействием с магнием в эфирном растворе был превращен в реактив Гриньяра, затем добавлялось молярное количество эфирного раствора 1-хлор-1-метилциклогексана, кроме того, в смесь в качестве катализатора добавлялись медные стружки и тщательно высушенная полухлористая медь. Реакционная смесь прогревалась при температуре кипения эфира двое суток, затем

новная масса эфира отгонялась, в реакционную колбу приливался сухой толуол, после чего смесь прогревалась в течение 8 час. при температуре кипения толуола. После разложения реакционной смеси, отгонки эфира и толуола остаток кипятился с металлическим натрием и фракционировался. Для удаления примесей непредельных углеводородов полученный 1,1'-диметилдициклогексил был подвергнут хроматографической адсорбции на силикагеле, а затем вновь подвергался перегонке в вакууме. Получен 1,1'-диметилдициклогексил с выходом 15,2% от теоретического. Т. кип. 99,5—100° (756 мм); n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 0,9045 MR_D 62,32. Вычислено для $C_{14}H_{26}$ MR_D 62,45.

Найдено %: С 86,54; 86,67; Н 13,34; 13,35
 $C_{14}H_{26}$. Вычислено %: С 86,51; Н 13,49

1,1'-Диметилдициклогексил в литературе не описан. Каталитические превращения 1,1'-диметилдициклогексина. В каталитическую трубку помещалось 60 мл 10% нитрированного угля, и 32,2 г 1,1'-диметилдициклогексина проводилось над катализатором при 320° (без газа-носителя) с объемной скоростью 0,2. Результаты опытов представлены в табл. 1. Результаты газового анализа: CO_2 90,8%; CH_4 8,9%.

Таблица 1

Выве- дения	n_D^{20} катализата	Колич. вы- делившегося газа в мл	Вес получ. катализата в г
1	1,5175	18945	24,9
2	1,5200	7835	22,6
3	1,5247	980	21,2
Сумма . .		27760	

Таблица 2

№ фрак- ций	Пределы выкипания в °С при 5 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Вес в г
1	90—95°	1,5228	0,9392	0,90
2	95—110°	1,5625	—	0,20
3	110—115°	1,5999	0,9973	0,85
4	115—145°	Кристаллы	—	1,45
Остаток и потери				0,30

При фракционировании жидкой части катализата было выделено 14,5 г углеводорода с т. кип. 109—111° (756 мм); n_D^{20} 1,4967; d_4^{20} 0,8665. Сопоставление констант этой фракции с литературными данными для толуола показывает, что она состоит из толуола. Нитрованием этой фракции получен нитропродукт с т. пл. 69°. Смешанная проба плавления с 2,4-динитротолуолом депрессии не дала.

Оставшаяся после выделения толуола часть катализата (6,6 г) была подвергнута хроматографической адсорбции на силикагеле для отделения нафтеновой части катализата от ароматических углеводородов. В результате хроматографирования было получено 0,45 г нафтенового углеводорода с т. кип. 103—105° (9 мм); n_D^{20} 1,4815.

Судя по константам, этот углеводород идентичен со специально синтезированным нами 1-метил-1-циклогексилциклогексаном, который получался гидрированием 1-метил-1-фенилциклогексана и обладал т. кип. 104,5—105° (9 мм); n_D^{20} 1,4824; d_4^{20} 0,8897.

Ароматическая часть катализата, полученная при хроматографировании на силикагеле (6,0 г) для отделения образовавшихся при катализе кристаллических углеводородов, подвергалась охлаждению смесью ацетона и сухой фторескислоты. В результате вымораживания было выделено 2,30 г кристаллов, которые после перекристаллизации из спирта плавилась при т. пл. флуорена (14°) (4). Смешанная проба плавления полученных кристаллов с чистым флуореном депрессии не дала.

Незакристаллизовавшаяся ароматическая часть катализата (3,7 г) была асфракционирована в вакууме. Результаты разгонки представлены в табл. 2.

Первая фракция (т. кип. 90—95° (5 мм)) по своим константам соответствует 1-метил-1-фенилциклогексану, для которого Н. Г. Сидорова⁵ указывает (°) т. кип. 93° (5 мм); n_D^{20} 1,5210; d_4^{20} 0,9392.

Вторая фракция (т. кип. 110—115° (5 мм)) для качественного определения состава ароматических углеводородов, содержащихся в ней, была окислена перманганатом калия⁶. При окислении 0,8 г фракции получено 0,3 г кислоты с т. пл. 112—114° (перекристаллизована из этанола). Константы полученной кислоты хорошо совпадают с литературными данными для орто-фенилбензойной кислоты, для которой указывается т. пл. 113,5—114,5°⁷.

Результаты окисления дают основание предполагать, что 3-я фракция в главной своей части состоит из орто-толилбензола.

Из 4-й фракции (т. кип. 115—145° (5 мм), дробной рекристаллизацией из водно-спиртового раствора было выделено 0,8 г дифенила с т. пл. 69° и 0,2 г флуорена с т. пл. 113—114°.

Смешанная проба плавления выделенного дифенила с чистым дифенилом депрессии не дала.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

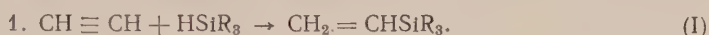
- ¹ Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Изв. АН СССР, ОХН, 235 (1947).
² С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Б. А. Казанский, ДАН, 94, № 1, 95 (1954); С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Б. А. Казанский, ДАН, 94, № 1, 296 (1954); С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, П. А. Акишин, Б. А. Казанский, ДАН, 97, № 1, 103 (1954).
³ M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., 67, 49 (1945).
⁴ N. Carrer, I. Marsh, J. Chem. Soc., 1926, 724.
⁵ Н. Г. Сидорова, ЖОХ, 21, 869 (1951).
⁶ Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер, М. В. Кобыльская, ЖОХ, 7, 167 (1937).
⁷ M. Weger, K. Doring, Ber., 56, 880 (1903).

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Д. А. КОЧКИН

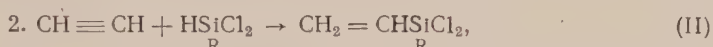
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ
ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ.
СИНТЕЗ ВИНИЛАЛКИЛДИХЛОРСИЛАНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ
АЛКИЛДИХЛОРСИЛАНОВ С АЦЕТИЛЕНОМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 25 II 1956)

Виниловые соединения кремния строения $\text{CH}_2=\text{CHSiR}_3$, где R — галоид, кил или арил, являются новым классом веществ, представляющих источник получения различных полимеризующихся материалов. Синтез этих веществ основан на взаимодействии ацетилена и водородсодержащих кил(арил)силанов или их галоидопроизводных. Реакция протекает по схеме:

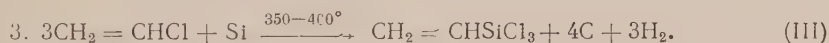


На примере метил- и этилдихлорсиланов нами осуществлен синтез винилалкилдихлорсиланов:



где R = CH_3 , C_2H_5 . Эти соединения могут быть также получены при помощи литий- и литийорганических соединений.

Один из представителей этого класса винилтрихлорсилан $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ получался нами ранее прямым синтезом при взаимодействии хлористого углерода и сплава кремния и меди ⁽¹⁾:



Наиболее обоснованным и перспективным следует считать метод получения виниловых соединений кремния путем взаимодействия ацетилена и соответствующих водородсодержащих силанов (I) и (II). Учитывая высокую реакционную способность ацетилена и его доступность как химического сырья ^(2, 3), мы исследовали условия винилирования алкилдихлорсиланов. В отношении этой реакции нет достаточных литературных данных. Имеется единственное указание Бэркхарда и Крибля ⁽⁵⁾ о возможности присоединения ацетилена к хлорсилану. Имеются недавно опубликованные предварительные данные, указывающие на возможность взаимодействия ацетилена с некоторыми водородсодержащими галоидсиланами с применением катализатора на диспергированном угле ⁽⁶⁾. Однако выходы и условия синтеза в этих работах не указываются. Взаимодействие метилдихлорсилана и ацетилена в литературе не описано.

При исследовании взаимодействия водородсодержащих алкилгалоидсиланов с ацетиленом нами установлено, что наилучшие условия создаются при проведении реакции в присутствии каталитических количеств палладия в автоклаве при температуре 170—180° в течение нескольких часов. Исходный алкилдихлорсилан значительно растворяет газообразный ацетилен даже при комнатной температуре. Это позволяет давать необходимое количество ацетилена и проводить реакцию при однократном нагревании авто-

клава с реакционной смесью. Ацетилен разбавляется парами алкилгалондсилана, что создает безопасные условия проведения реакции в автоклаве. Нашими опытами установлено, что в качестве катализаторов реакции винилирования, кроме палладия, могут быть применены никель, эфиратрихлористого бора, платинированный уголь. В случае применения платинированного угля, синтез, по сравнению с палладием, осуществляется при более высоких температурах; при этом наблюдаются весьма незначительные выходы винилалкилдигалондсиланов и большое образование смолистых а также и твердых продуктов.

Исходными соединениями для винилирования были метил- и этилдиалосиланы, получаемые прямым синтезом⁽⁸⁾, ставшие в настоящее время вполне доступным синтетическим сырьем. В качестве исходных соединений могут быть рекомендованы также различные алкилсиланы строения $R_nSiH_{(4-n)}$, где R — алкил или арил, различные силоксановые

силиламиновые соединения $R_2Si-NH-SiR_2$, т. е. соединения, содержащие подвижной водородный атом, некоторые представители которых были получены нами.

Винилирование метилдихлорсилана в присутствии платины на угле. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 0,5 л помещалось 90,0 г (0,78 г-моля) метилдихлорсилана (т. кип. 40—42°; d_4^{20} 1,1047; содержание Cl 61,28%) и 0,3 г тонкодисперсного угля с 4,0% Pt (0,013 г Pt). Затем вводился ацетилен; автоклав вращался 10—15 мин. и снова добавлялся ацетилен. После этого автоклав вращался еще 40—50 мин. и опять вводился ацетилен. Вследствие сильного растворения ацетилена в метилдихлорсилане удавалось вводить до 20—30 л газообразного ацетилена. Вращающийся автоклав нагревался до температур 180—200° в течение нескольких часов, после чего оставлялся на ночь. Начало реакции регистрируется значительным снижением давления в автоклаве.

После охлаждения автоклав разгружался и продукты реакции разгонялись на фракционной колонке 15—20 теоретических тарелок сначала при атмосферном давлении, а затем под вакуумом. Были получены фракции с т. кип.: 1) 40—43° (742 мм), 30,2 г; 2) 43—82° (742 мм), 2,5 г; 3) 82—91° (742 мм), 0,6 г; 4) 91° (742 мм), 2,8 г; 5) 48—82° (15 мм), 2,4 г; 6) высококипящие остатки 14,6 г. Фракция с т. кип. 40—43° представляла собой метилдихлорсилан, не вошедший в реакцию. Фракция с т. кип. 91° при 742 мм (n_D^{20} 1,4270; d_4^{20} 1,0868, MR_D вычислено для $C_3H_6SiCl_2$ 33,70; MR_D найдено 33,33) содержала метилвинилдихлорсилан $CH_3(CH_2=CH)SiCl_2$ (выход 3,2% на прореагировавший метилдихлорсилан).

Найдено %: C 24,90; 24,99; H 3,94; 3,91; Si 20,24; 20,20; Cl 49,74; 49,74.
 $C_3H_6SiCl_2$. Вычислено %: C 25,53; H 4,27; Si 19,89; Cl 50,26

Литературные данные для $CH_3(CH_2=CH)SiCl_2$: т. кип. 92—93° d_{27}^{25} 1,085 (7)*.

Высококипящие продукты синтеза представляли собой термопластичную блестящую, черную смолу, обладающую адгезионными свойствами.

Винилирование метилдихлорсилана в присутствии палладия. В автоклав помещались 86,3 г (0,75 г-моль) метилдихлорсилана и 0,8 г палладия на окиси алюминия ($Pd-Al_2O_3$ с содержанием 0,5% палладия (0,004 г палладия). Затем подавали

* Получение метилвинилдихлорсилана Хердом (7) в индивидуальном состоянии представляется сомнительным ввиду того, что он получался магниорганическим синтезом из винилсилантрихлорида (т. кип. 94,0—96,0°), отделение которого из реакционной массы затруднительно вследствие близких температур кипения.

28 л ацетилена, как было описано выше. Автоклав нагревался 70—180° в течение нескольких часов. Реакция присоединения ацетилена начиналась уже при 170°. Продукты реакции представляли собой темную пахнущую темнокоричневую жидкость, из которой были получены следующие фракции: 1) т. кип. 40—43° (746 мм), 30,8 г; 2) 43—88° (746 мм), 10,0 г; 3) 88—92° (750 мм), 18,0 г; 4) 32—84° (6—11,0 мм), 10,0 г; 5) высококипящий остаток. Первая фракция представляла собой исходный метилдихлорсилан.

Третья фракция с т. кип. 88—92° (750 мм), 18,0 г (n_D^{20} 1,4270, d_4^{20} 1,0870) была метилвинилдихлорсиланом (выход 23,0% от теоретического). Фракция с т. кип. 32—84° (6—11 мм) содержала, по видимому, продукты присоединения ацетилена к метилдихлорсилану различной степени ненасыщенности.

Винилирование этилдихлорсилана в присутствии платины на угле. При винилировании 90 г (0,7 г-моля) этилдихлорсилана (т. кип. 74,5°, 752 мм, n_D^{20} 1,4129, d_4^{20} 1,0849, Cl 55,0%) в присутствии 0,3 г угля с 4% платины (0,012 г платины) при температуре 180—200° в течение нескольких часов получен продукт, при фракционировании которого выделены фракции с т. кип.: 1) 70—75° (750 мм), 22,0 г; n_D^{20} 1,0845; d_4^{20} 1,0836; 2) 80—118° (750 мм), 3,0 г; 3) 118,5—119,5° (750 мм), 5,0 г; 4) 80—200° (2,5—3,0 мм), 8,0 г; 5) высококипящий остаток 22,0 г. Первая фракция представляла собой этилдихлорсилан, не вошедший в реакцию. Третья фракция обладала n_D^{20} 1,4385; d_4^{20} 1,0664 и представляла винилэтилдихлорсилан (C_2H_5) ($CH_2 = CH$) $SiCl_2$, MR_D вычислено 38,89; MR_D найдено 38,22.

Найдено %: C 30,90; 31,00; H 4,93; 5,16; Si 18,14; 18,49; Cl 45,70; 45,69
 $SiCl_2$. Вычислено %: C 30,98; H 5,16; Si 18,11; Cl 45,74

Литературные данные для (C_2H_5) ($CH_2 = CH$) $SiCl_2$: т. кип. 122,0° (750 мм), d_{25}^{20} 1,058, n_D^{20} 1,4405⁽⁶⁾. Выход винилэтилдихлорсилана составлял 3,6%. Высококипящий остаток 22,0 г (выход 16,0%) представлял собой черную термopлавкую смолу, растворимую в ацетоне, эфире.

Винилирование этилдихлорсилана в присутствии платины на угле, взятой в малом количестве (0,004 г платины). При проведении этого процесса в присутствии малых количеств платины (0,004 г) даже при температуре 230° в течение 4 час. реакция винилирования практически не происходила: было выделено лишь незначительное количество винилэтилдихлорсилана. Основная часть этилдихлорсилана возвращалась неизменной.

Винилирование этилдихлорсилана в присутствии палладия на окиси алюминия ($Pd-Al_2O_3$). Автоклав помещали 70,0 г этилдихлорсилана и 0,8 г тонкодисперсного палладия на окиси алюминия с содержанием 0,5% палладия (0,004 г палладия). После введения 37 л ацетилена автоклав нагревался до 160—170° в течение нескольких часов. Уже при такой температуре наблюдалось заметное снижение давления. Реакция присоединения ацетилена к этилдихлорсилану протекает экзотермически и требуется строгий контроль за поддержанием необходимой температуры. После фракционирования были получены следующие фракции: 1) т. кип. 70—75° (750 мм), 28,0 г; 2) 75—100° (89—90 мм), 21,8 г; 3) 105° (14,5 мм), 2,4 г, n_D^{20} 1,4790, d_4^{20} 1,1870; 4) 117—121° (12—13 мм), 10,0 г; 5) 125—140° (11,5—12,0 мм), 11,9 г; высококипящий остаток 2,6 г.

Первая фракция с т. кип. 70—75° (750 мм) представляла собой этилдихлорсилан, не вошедший в реакцию. Из фракции с т. кип. 94—100° (89—90 мм) при вторичном фракционировании было выделено 19,9 г винилдихлорсилана (выход 30,5% от вошедшего в реакцию этилдихлорси-

лана). Из фракции с т. кип. 125—140° (11,5—12,0 мм) при вторичном фракционировании было выделено соединение с т. кип. 140° (10,5 мм), 4, (n_D^{20} 1,4869; d_4^{20} 1,1910), повидимому, $C_2H_5(Cl)_2SiCH_2CH_2CH=CHSi(Cl)_2C_2H_5$, MR_D найдено 75,05; MR_D вычислено для $C_8H_{16}Si_2Cl_4$ 75,0.

Найдено %: С 30,51; 30,69; Н 5,22; 5,28; Si 18,07; 18,12; Cl 44,13, 44,13.
 $C_8H_{16}Si_2Cl_4$. Вычислено %: С 30,97; Н 5,1; Si 18,1; Cl 45,70.

Высококипящий остаток 2,6 г представлял собой вязкую, темного цвета термоплавкую смолу.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

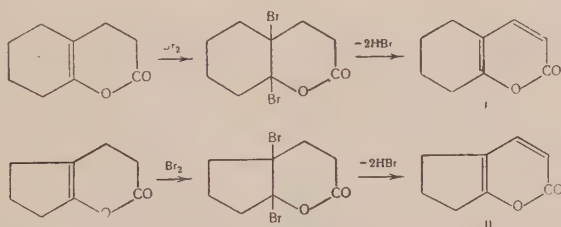
¹ М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, (1954). ² М. Г. Кучеров, ЖРХО, 13, 542 (1881). ³ А. Е. Фаворский, Сб. избр. трудов акад. А. Е. Фаворского к 55-летию научной деятельности, Изд. АН СССР, 1940. ⁴ М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, 1952. ⁵ С. А. Burkhard, R. H. Kriebel, J. Am. Chem. Soc., 69, 2687 (1947). ⁶ G. H. Wagner, Ам. пат. 2637738, 1953; Chem. Abstr., 48, 8254 (1954). ⁷ D. T. H. J. Am. Chem. Soc., 67, 1813 (1945). ⁸ К. А. Андрианов, Д. А. Кочкин, Авт. свид. № 9517 (1949); Бюлл. изобрет., № 4, 16 (1948); Авт. свид. № 9517 (1949).

Н. П. ШУШЕРИНА, М. Ю. ЛУРЬЕ и Р. Я. ЛЕВИНА

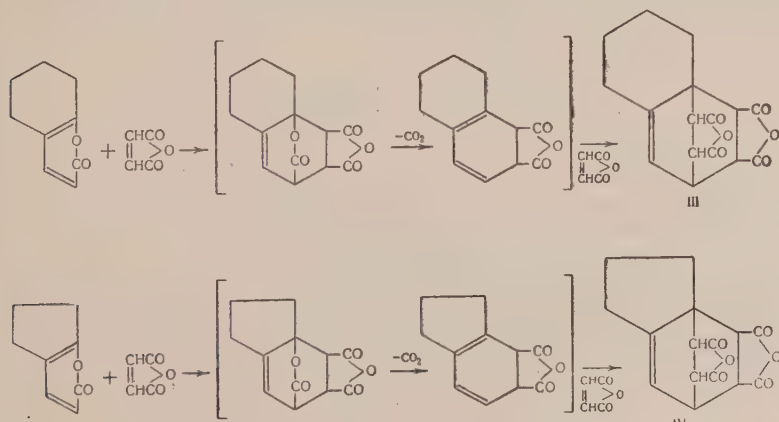
АНЭТИЛИРОВАННЫЕ КЕТОНЫ В СИНТЕЗЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ δ -ЛАКТОНОВ. НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА α -ПИРОНОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 19 XII 1955)

В наших предыдущих сообщениях описан синтез непредельных δ -лактонов: Δ 9,10-гексагидрокумарина (^{1,2}) и 5,6-циклопентано-3,4-дигидро-пирона (²). В настоящей работе изучалось бромирование этих лактонов. Было установлено, что при действии брома на непредельные лактоны конденсированными циклами образуются кристаллические дибромиды, которые при перегонке в вакууме, в токе сухого воздуха, легко отщепляют молекулы бромистого водорода и превращаются в соответствующие пироны (I и II): 5,6-циклогексано- α -пирон (5,6,7,8-тетрагидрокумарин) и 5,6-циклопентано- α -пирон.



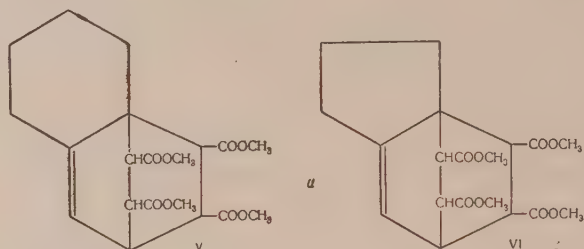
Таким образом, бромирование непредельных δ -лактонов в условиях отсутствия влаги с дальнейшей перегонкой образующихся дибромидов может служить методом получения трудно доступных α -пиранов. Полученные пираны представляют собой весьма устойчивые вещества, не обесцвечивающие бромную воду. Строение их было подтверждено тем, что при сплавлении их с maleinoyim ангидридом (а также при нагревании в толуольном или ксилольном растворе) получают двойные



аддукты (III и IV), образование которых обусловлено последовательными реакциями: присоединением малеинового ангидрида к диеновой системе α -пирона, отщеплением углекислоты от образовавшегося моноаддукта и присоединением второй молекулы малеинового ангидрида.

Следует отметить, что выделение углекислоты в этой реакции происходило чрезвычайно легко, даже при нагревании до 110° (в толуольном растворе) и заканчивалось уже после 2-часового кипячения реакционной смеси при этой температуре. Таким образом, в этих условиях (нагревание в толуоле, ксилоле и сплавление) нам не удалось выделить аддуктов, участвующих в присоединении одной молекулы малеинового ангидрида к молекуле замещенного α -пирона.

Такое поведение 5,6-циклогексано- и 5,6-циклопентано- α -пирона в реакции с малеиновым ангидридом отличается от поведения других соединений этого ряда: самого α -пирона (кумалина), диметилкумалина, метилового эфира кумалиновой кислоты; как показали Дильс и Альдер (³), эти α -пироны при нагревании с малеиновым ангидридом в толуольном растворе дают моноаддукты, и лишь при 24-часовом нагревании в ксилоле происходит отщепление углекислого газа и образование двойного аддукта. Строение полученных нами двойных аддуктов (III и IV) было подтверждено гидролизом их в четырехосновные кислоты (основность определялась титрованием охарактеризованные далее соответствующими тетраметилowymi эфирами (V и VI).



Экспериментальная часть

5,6-Циклогексано- α -пирон (5,6,7,8-тетрагидрокумалин). К раствору 15,2 г (0,1 моля) Δ 9,10-гексагидрокумалина (т. кип. $117\text{--}118^\circ/5$ мм; n_D^{20} 1,5050 (^{1, 2}) в 20 мл CCl_4 прибавлялся по каплям при охлаждении льдом раствор 16 г (0,1 моля) брома в 12 мл CCl_4 . После испарения CCl_4 в вакууме, в токе сухого воздуха, остаток сразу же кристаллизовался. При перегонке его в вакууме происходило энергичное отщепление бромистого водорода, и легко перегонялся 5,6-циклогексано- α -пирон (12,4 г; выход 82,6%, считая на исходный лактон). Т. кип. $123\text{--}124^\circ/4$ мм; т. пл. $63\text{--}64^\circ$ (из спирта).

Найдено %: С 72,32; 72,20; Н 6,92; 7,00
 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$. Вычислено %: С 71,98; Н 6,71

Литературные данные: т. кип. $115\text{--}123^\circ$ при 1 мм; т. пл. $64,5\text{--}65^\circ$ (⁴).

Реакция с малеиновым ангидридом. Смесь 4 (0,025 моля) 5,6-циклогексано- α -пирона и 5,0 г (0,050 моля) малеинового ангидрида нагревалась на металлической бане; при температуре $150\text{--}160^\circ$ началось энергичное выделение углекислого газа (пропускался в баритовую воду), которое заканчивалось в течение 20—30 мин. Полученный аддукт (III) был перекристаллизован из ацетона с добавлением петролейного эфира (выход 72%); т. пл. $310\text{--}311^\circ$ (в запаянном капилляре).

Найдено %: С 63,65; 63,60; Н 4,90; 4,92
 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Вычислено %: С 63,90; Н 4,62

Литературные данные: т. пл. 310—311° (4).

Если в реакцию с 5,6-циклогексано- α -пироном вводить малеиновый гидрид в молярном соотношении 1 : 1, то получается также двойной аддукт, но с меньшим выходом. Аддукт того же состава и с той же температурой плавления получался при проведении реакции в других условиях — и кипячении в толуольном или ксилольном растворе (при молярном соотношении циклогексанопирона и малеинового ангидрида как 1 : 2, так и 1).

При нагревании полученного аддукта с 20% водным раствором едкого натра и последующем подкислении конц. соляной кислотой была выделена кристаллическая кислота (т. пл. 306—308° в запаянном капилляре), которая титровалась, как четырехосновная кислота. При действии эфирного раствора диазومتана на метанольный раствор кислоты был получен тетраметилый эфир ее (V) с т. пл. 199—200° (из спирта).

Найдено %: С 61,23; 61,30; Н 6,74; 6,77
C₂₀H₂₆O₈. Вычислено %: С 60,91; Н 6,60

5,6 - Ц и к л о п е н т а н о - α - п и р о н. К раствору 5,2 г (0,036 моля) 5,6-циклопентано-3,4-дигидро- α -пирона (т. кип. 118—119° при 13 мм; d_4^{20} 1,4990 (2)) в 10 мл эфира прибавлялось по каплям 5,8 г (0,036 моля) брома при охлаждении твердой углекислотой. После испарения эфира в вакууме при токе сухого воздуха в колбе оставался белый кристаллический дибромид. При нагревании его в вакууме происходило энергичное отщепление бромоводорода и затем перегонялся образовавшийся 5,6-циклопентано- α -пирон (выход 1,4 г, 27,3%, считая на исходный лактон): т. пл. 87—88° (из водного спирта).

Найдено %: С 70,34; 70,60; Н 6,14; 6,12
C₈H₈O₂. Вычислено %: С 70,62; Н 5,92

5,6-Циклопентано- α -пирон в литературе не описан.

Реакция с малеиновым ангидридом. Раствор 0,9 г (0,0066 моля) 5,6-циклопентано- α -пирона и 1,29 г (0,0132 моля) малеинового ангидрида в 5 мл толуола кипятился в течение 2 час.; при этом происходило энергичное выделение углекислого газа (пропускался в баритовую воду). Выпавшие кристаллы аддукта (IV) (1,6 г; выход 84,2%) после перекристаллизации из этилацетата разлагались, не плавясь, выше 320°.

Найдено %: С 62,66; 62,38; Н 4,43; 4,37
C₁₈H₁₂O₆. Вычислено %: С 62,48; Н 4,19

При растворении аддукта в 10% растворе едкого натра и последующем подкислении соляной кислотой была получена кристаллическая кислота, которая титровалась как четырехосновная; при обработке метанольного раствора ее эфирным раствором диазومتана был получен тетраметилый эфир (VI): т. пл. 203—204° (из спирта).

Найдено %: С 60,00; 59,87; Н 6,55; 6,56
C₁₈H₂₄O₈. Вычислено %: С 60,01; Н 6,36

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, М. Ю. Лурье, ЖОХ, 26, 750 (1956).
² Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, М. Ю. Лурье, В. И. Зданович,
ст. МГУ, № 10, 123 (1955). ³ O. Diels, K. Alder, Lieb. Ann., 490, 257 (1931).
A. Dreiding, A. Tomasewsky, J. Am. Chem. Soc., 76, 6388 (1954).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. АЛМАЗОВ и Д. А. БОЧВАР

К РАСЧЕТУ π -ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В МОЛЕКУЛАХ
МОНОЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ
МОДЕЛИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 5 I 1956)

При расчете «металлической» модели молекулы монозамещенного бензола предполагается, что π -электроны молекулы могут свободно перемещаться по всей длине ее периметра. Потенциальная яма, в которой происходит движение электронов, считается одномерным прямоугольным ящиком с прямоугольным же углублением, создающим различие в потенциале между кольцом и заместителем^{*}(²). То обстоятельство, что в положении заместителя А имеет место углубление, а не «горб», существенно для приводимых ниже общих рассуждений. Волновые функции стационарных состояний, являющиеся решением одномерного уравнения Шредингера с заданным потенциалом, должны удовлетворять граничным условиям вида $\psi(0)=K_1$, $\psi'(0)=K_2$. Кроме того, должно удовлетворяться условие неразрывности тока вероятности в точке C_1 («правило Кирхгофа»)

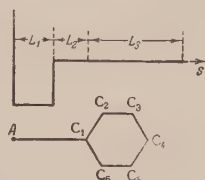


Рис. 1

$$\frac{d\psi}{ds} \Big|_{s=L_1+L_2-0} + \frac{d\psi}{ds} \Big|_{s=L_1+L_2+L_3-0} = \frac{d\psi}{ds} \Big|_{s=L_1+L_2+0} \quad (1)$$

где s обозначает длину по контуру. Модель рассматриваемого типа (по делению ее) симметрична по отношению к отражению в плоскости, проходящей через точки А, C_1 , C_4 перпендикулярно к плоскости бензольного кольца. Поэтому волновые функции должны быть или симметричными и антисимметричными по отношению к отражению в этой плоскости. Можно показать, что для систем рассматриваемого типа непрерывные антисимметричные решения могут быть определены лишь с применением не имеющих физического смысла тривиальных (нулевых) решений, относящихся к отдельным участкам потенциальной ямы. Таким образом, следует учитывать лишь симметричные решения, удовлетворяющие условиям:

$$\frac{d\psi}{ds} \Big|_{s=L_1+L_2-0} = 2 \frac{d\psi}{ds} \Big|_{s=L_1+L_2+0} \quad (2)$$

$$\frac{d\psi}{ds} \Big|_{s=L_1+L_2+\frac{L_2}{2}} = 0 \quad (3)$$

* Ниже предполагается, что модели монозамещенного бензола имеют одну плоскость симметрии, перпендикулярную плоскости бензольного кольца.

К условию равенства нулю производной в точке C_4 (3) необходимо добавить требование экстремума (по крайней мере, относительного) волновых функций в этой точке

$$\frac{d^2\psi}{ds^2} \Big|_{s=L_1+L_2+\frac{L_3}{2}} \neq 0, \quad (4)$$

поскольку существование перегиба в точке C_4 эквивалентно антисимметричности волновой функции.

В силу ортогональности собственных функций уравнения Шредингера плотность вероятности нахождения какого-либо π -электрона в данной точке s , т. е. плотность заряда в этой точке, определяется величиной

$$\rho(s) = \sum_n i_n |\psi_n(s)|^2 \quad (i_n = 1 \text{ или } 2), \quad (5)$$

где суммирование производится по всем, в основном состоянии наименьшим возможным, занятым в соответствии с принципом Паули энергетическим уровням. Таким образом, в задаче такого типа полная плотность заряда просто складывается из плотностей, определяемых отдельными собственными функциями.

Целью настоящей заметки является рассмотрение вопроса, каким образом, с точки зрения «металлической» модели, природа заместителя А отражается на распределении плотности π -электронов по бензольному кольцу. Волновые функции, описывающие состояния электронов, рассматриваемых на кольце, являются решениями уравнения Шредингера с заданным на кольце потенциалом и с некоторыми граничными условиями, одинаковыми на обоих концах.

Природа заместителя будет сказываться на виде решений только через посредство граничных условий и параметров потенциальной ямы, представляющей заместитель. Потенциал постоянен вдоль кольца. Таким образом, для кольца уравнение Шредингера сформулированной задачи представляет собой формально уравнение однородной струны с симметричными граничными условиями. Известно ⁽¹⁾, что одномерная волновая функция n -го состояния имеет $n-1$ узел; между этими узлами волновые функции имеют отличные от нуля значения. Можно строго доказать, что волновая функция основного состояния имеет на кольце единственный экстремум в точке C_4 , что вытекает и из условий симметрии и однородности. Все остальные волновые функции также имеют экстремум в точке C_4 в силу (3) и (4), однако они могут иметь относительные экстремумы и в других точках, не совпадающих, в общем говоря, для различных значений n (номер уровня). Из (5) следует, что для кольца $\rho(s)$, т. е. плотность заряда π -электронов, имеет в C_4 абсолютный максимум при любом заместителе А.

Эти общие положения можно иллюстрировать на примере конкретного расчета.

Для молекулы хлорбензола расчет волновых функций на основе «металлической» модели был выполнен недавно Т. Н. Рекашевой ⁽²⁾. Считая также потенциальную яму, связанную с заместителем, прямоугольным ящиком а высоту барьера со стороны заместителя бесконечной, автор получила для волновой функции на кольце выражение, которое может быть записано в виде:

$$\psi_n = \frac{A_n q_n}{\sin(\alpha_n L_3/2)} \cos \alpha_n \left[s - \left(L_1 + L_2 + \frac{L_3}{2} \right) \right] \quad (6)$$

при $n = 1, 2, \dots$ и $L_1 + L_2 < s \leq L_1 + L_2 + L_3/2$, где A_n — постоянная нормировки, q_n — не зависящая от s величина, определяемая параметрами задачи и $\alpha_n = \sqrt{2E_n^*}$ (E_n — энергия n -го уровня).

* Автор пользуется атомными единицами.

Из выражения (6) видно, что плотность π -электронов в точке $C_4(s = L_1 + L_2 + L_3/2)$ равна

$$\rho(C_4) = \sum_n i_n |\psi_n|^2 = \sum_n i_n \frac{A_n^2 q_n^2}{\sin^2(\alpha_n L_3/2)}, \quad (7)$$

в какой-либо точке $s = L_4 + L_2 + kL_3/2$ при $0 \leq k \leq 1$

$$\rho(s) = \sum_n i_n |\psi_n|^2 = \sum_n i_n \frac{A_n^2 q_n^2}{\sin^2(\alpha_n L_3/2)} \cos^2 \alpha_n (k-1) \frac{L_3}{2} \leq \sum_n i_n \frac{A_n^2 q_n^2}{\sin^2(\alpha_n L_3/2)},$$

причем, как легко проверить, при $k < 1$ имеет силу знак $<$. Положения отсительных экстремумов для ψ_n при $1 \leq n$ могут быть найдены обычным приемом.

Изложенные соображения позволяют сделать следующие выводы:

«Металлическая» модель (в описанной форме) в применении к молекулам монозамещенных бензола при любом заместителе предсказывает для кольца абсолютный максимум плотности заряда π -электронов в пара-положении к заместителю. С точки зрения «металлической» модели нет оснований предполагать, что эта основная качественная черта в распределении плотности заряда π -электронов может быть устранена за счет изменения параметров углубления, представляющего заместитель*.

Вместе с тем, однако, на «металлической» модели можно получить отсительные максимумы π -электронной плотности и в других положениях бензольном кольце, например, вблизи орто- или вблизи мета-положений заместителю. При этом не исключено, что в зависимости от параметров задачи, суммарная плотность π -электронов вблизи обоих орто- или вблизи обоих мета-положений к заместителю может оказаться и больше, чем пара-положении. Это обстоятельство может представлять интерес в связи применениями «металлической» модели к кинетическим проблемам.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
29 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Курант, Д. Гильберт, Методы математической физики, I, гл. VI, § 6, —Л., 1933. ² Т. Н. Рекашева, ЖФХ, 29, 1404 (1955).

* При этом, однако, одни заместители понижают суммарный заряд кольца, обусловленный π -электронами, другие его повышают или, возможно, оставляют практически неизменным.

Член-корреспондент АН СССР В. Д. КУЗНЕЦОВ, А. И. ЛОСКУТОВ
и Л. М. КИСУРИНА

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ СМАЗОК НА ПРОЦЕСС ТРЕНИЯ

Несмотря на большое число работ, посвященных влиянию смазок при граничном трении, о механизме действия смазок нет единого мнения⁽¹⁾; широкое распространение получила адсорбционная теория действия смазок, которая заключается в том, что молекулы поверхностно-активной смазки своими активными концами прилипают к поверхности твердого тела и образуют неактивный ворс, по которому и происходит перемещение трущихся поверхностей. Прочность закрепления адсорбированных молекул смазки зависит от физико-химического сродства. Поверхностную активность смазки можно усилить путем введения в нее поверхностно-активных веществ, например органических соединений типа жирных кислот, их мыл, глицеридов или высокомолекулярных спиртов.

Если исходить из адсорбционной теории, то следует ожидать, что при применении поверхностно-активных смазок должно происходить уменьшение износа трущихся деталей. Однако в ряде случаев при поверхностно-

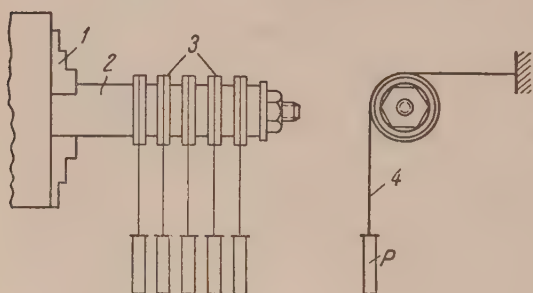


Рис. 1

активных смазках износ значительно больше, чем при неактивных^(2, 3). Такие явления нельзя объяснить адсорбционной теорией, но они хорошо объясняются химическим взаимодействием смазки с твердым телом.

Рассмотрим две поверхностно-активные смазки: трансформаторное масло с примесью стеариновой кислоты и воду с ядровым мылом, которое содержит 72% олеата натрия. Стеариновая кислота первой смазки вступает в

соединение с металлами, образуя очень непрочные стеариты, тогда как олеат натрия является нейтральным по отношению к металлам. Следовательно, при применении первой смазки можно ожидать увеличения износа при увеличении концентрации стеариновой кислоты, а при применении второй — уменьшение износа, так как она только уменьшает коэффициент внешнего трения.

Исследование проводилось на несколько измененной установке В. П. Лазарева и Б. В. Дерягина⁽⁴⁾. На рис. 1 изображена схема установки. В патроне 1 токарного станка зажимался стальной вал 2, на который помещались и закреплялись пять колец 3 из исследуемого материала. Через кольца перебрасывалась проволока, один конец которой закреплялся, а к другому концу подвешивался груз Р. Внутренний диаметр колец точно подгонялся по валу. Для устранения биений и наклона поверхности колец последние перед испытанием протачивались.

Во всех опытах применялась проволока из электролитической меди.

диаметром 0,52 мм; кольца были изготовлены из меди, латуни Л-62 и бронзы ДЦС. В качестве смазок использовались растворы стеариновой кислоты в трансформаторном масле и растворы ядрового мыла в дистиллированной воде. При 1200 об/мин станка скорость металлического кольца составляла 210 м/мин. Во время опыта к месту контакта непрерывно подводилась свежая смазка.

Опыт проводился в следующем порядке. Кольца из исследуемого материала надевались на вал, протачивались резцом, зачищались всегда одним номером наждачной шкурки, затем снимались с вала, взвешивались с точностью до 0,1 мг и снова устанавливались на прежнее место. После этого кольца обильно смазывались, через них перекидывались проволоки с грузами, станок приводился во вращение и засекалось время от начала до момента разрыва каждой проволоки.

Характеристикой действия смазки служило: 1) время t трения проволоки до разрыва, 2) весовой износ кольца ΔM за один час. Износ всех проволок при одинаковых грузах был, очевидно, одинаковым при всех смазках (табл. 1).

Таблица 1

Износ медной проволоки при трении по кольцам из меди, латуни и бронзы в трансформаторном масле с различной концентрацией стеариновой кислоты и в воде с различной концентрацией ядрового мыла

Концентр. стеарин. к-ты в трансформаторном масле в %						Концентр. ядрового мыла в дистилл. воде в %			
0,0	0,1	0,2	0,5	0,75	1,0	0,0	0,1	0,5	1,0

Кольцо медное; $d = 0,52$ мм; $P = 500$

t мин.	625	376	—	291	—	229	9	28	43	58
ΔM мг	51,2	54,7	—	59,1	—	59,3	110,7	49,6	32,5	22,0
t_0/t_c	—	1,6	—	2,1	—	2,7	—	0,3	0,21	0,15
$\Delta M_c/\Delta M_0$	—	1,10	—	1,11	—	1,12	—	0,5	0,32	0,22

Кольцо латунное; $d = 0,52$ мм; $P = 250$ г

t мин.	266	138	76	32	16	13	68	132	262	366
ΔM мг	0,94	1,40	1,74	3,2	3,2	4,0	141	60	17	12
t_0/t_c	—	1,9	3,5	8,3	17	20	—	0,5	0,25	0,18
$\Delta M_c/\Delta M_0$	—	1,5	1,9	3,2	3,3	4,2	—	0,5	0,13	0,08

Кольцо бронзовое; $d = 1,5$ мм; $P = 2000$ г

t мин.	2450	330	—	41	—	19	35	63	123	136
ΔM мг	1,4	5,3	—	5,7	—	6,0	176	89	35,7	51
t_0/t_c	—	7,5	—	60	—	130	—	0,56	0,28	0,26
$\Delta M_c/\Delta M_0$	—	3,8	—	4,1	—	4,3	—	0,51	0,2	0,03

Примечание: t_0 —время в минутах до разрыва проволоки в чистом растворе; t_c —то же с поверхностно-активным веществом; ΔM_0 —износ в миллиграммах за час при чистом растворителе; ΔM_c —то же с поверхностно-активным веществом; d —диаметр проволоки.

Из табл. 1 видно, что во всех случаях увеличение концентрации стеариновой кислоты в трансформаторном масле приводит к возрастанию износа как кольца, так и проволоки, причем действие смазки на проволоку сильнее, чем на кольцо. Увеличение же концентрации мыла в воде дает обратный эффект.

В первом случае стеариновая кислота образует с металлами стеараты, вследствие чего износ возрастает. Следовательно, в этом случае химизм пре-

валирует над уменьшением коэффициента трения. Во втором случае олеат натрия не вступает в химические реакции с металлами, а только уменьшает коэффициент внешнего трения. Естественно, что при уменьшении коэффициента внешнего трения износ уменьшается. На химическое воздействие среды на металлы указал еще Трилля ⁽⁵⁾, затем И. В. Гребенщиков ⁽⁶⁾ и др.; это было также показано прямыми опытами с радиоактивной фольгой Муром ⁽⁷⁾.

Сибирский физико-технический институт
при Томском государственном университете
им. В. В. Куйбышева

Поступило
26 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, **1**, Томск, 1937, стр. 498; **3**, Томск, 1944, стр. 508. ² А. В. Елин, П. И. Кохановский, Г. В. Васильева, Сборн. Трение и износ в машинах, **2**, 114 (1946). ³ М. А. Явнель, Тр. I Всес. конфер. по трению и износу в машинах, **2**, 299 (1940). ⁴ В. П. Лазарев, Б. В. Дерягин, Тр. 2 Всес. конфер. по трению и износу в машинах, **1**, 77 (1947). ⁵ Ж. Ж. Трилля, Усп. физ. наук, **11**, 'в. 3, 493 (1931). ⁶ И. В. Гребенщиков, СОПЕНА, № 2, 22 (1935). ⁷ А. К. Мур, Трение и граничная смазка, 1953, стр. 215; А. С. Моогe, Physics of Lubrication, London, 1951, p. 54.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. С. ПАЛАТНИК

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ДИАГРАММ РАВНОВЕСИЯ СПЛАВОВ ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 8 III 1956)

Изучение диаграмм равновесия бинарных и многокомпонентных сплавов области высоких температур представляет интерес для металлургии, логии, спектрального анализа и различных отраслей техники в связи явлениями угара, избирательного испарения компонентов сплавов. Из-за практического отсутствия других методов, приемлемых для экспериментирования при очень высоких температурах, в настоящей работе предлагается спектральный (качественный) метод определения типа диаграмм равновесия в области температур сосуществования жидкой и парообразной фаз бинарных и многокомпонентных сплавов.

В основе предлагаемого метода лежит связь между эффектом избирательного испарения компонентов сплава и соответствующей диаграммой равновесия. Диаграмма равновесия находит некоторое отражение (см. рис. 1) на спектрограммах, создаваемых при электрических разрядах газовой фазой, отличающейся по составу от исходного твердого сплава. Для большинства бинарных металлических сплавов возможны лишь три типа диаграмм равновесия жидкость — пар: а) «сигара» (рис. 1 а), б) «сигара с минимумом» (рис. 1 б) и в) «сигара с максимумом» (рис. 1 в). Это обусловлено неограниченной взаимной растворимостью компонентов сплавов, характерной для газообразных равновесий, и в большинстве случаев, по крайней мере вблизи температуры кипения, для жидких растворов.

Рассмотрим вопрос о том, какое влияние может оказать характер равновесия на эффект избирательного испарения. Выберем для наглядности бинарный сплав с простейшей диаграммой равновесия типа «сигара» в областях сосуществования фаз пар — жидкость (п — ж) и жидкость — твердый раствор (ж — тв). Пусть $T_{sA} < T_{sB}$ и $T_{kA} < T_{kB}$, где T_s и T_k соответственно, температуры плавления и кипения компонентов А или В.

На рис. 2 схематически представлены три предельных механизма испарения указанного бинарного сплава. Рис. 2а соответствует высказанному в литературе (1) предположению о весьма быстром, «взрывообразном» процессе испарения. Такая схема не допускает возможности диффузионных процессов в микрообъеме электрода ни в жидком, ни в твердом состоянии и отвечает условию $x'' = x$ (или $x'' = x' = x$), где x'' , x' и

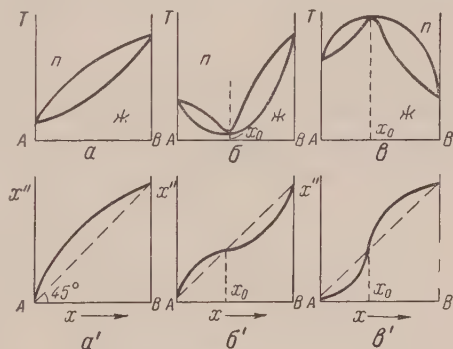


Рис. 1

x — концентрации компонента B , соответственно, в парообразном, жидком и исходном твердом растворах.

Рис. 2в представляет другую крайность: разогревание микрообъема электрода предполагается настолько медленным, что не только жидкий, но и твердый раствор должны успевать расслаиваться на 2 фазы, в со-

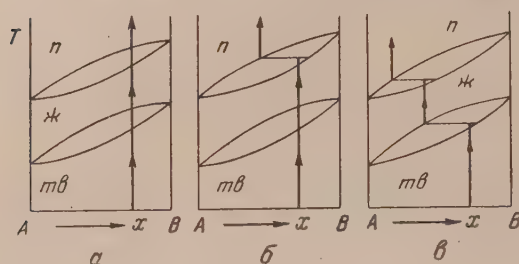


Рис. 2

ответствии с обеими диаграммами равновесия п — ж и ж — т. При этом $x'' < x' < x$. В данном случае эффект избирательного испарения тем резче, чем сильнее неравенства $m'' < m' < m$, где m'' , m' и m — массы сплава, подвергавшиеся, соответственно, кипению (испарению), плавлению и нагреву в твердом состоянии в зоне термического влияния.

Наконец, рис. 2б отвечает условию $x'' < x' = x$, когда плавление микрообъема сплава совершается бездиффузионным путем, а кипение — путем диффузии, в соответствии с диаграммой п — ж.

Как видно будет из дальнейшего, в реальном случае искрового разряда процесс избирательного испарения микрообъема бинарного сплава наиболее приближается к схеме 2б*.

Для исследования диаграмм состояний жидкость — пар методом спектрального анализа мы считаем целесообразным использовать в качестве источника, возбуждающего спектры, искровой генератор, применяемый, например, для электроискрового упрочнения металлов (2).

В условиях спектрального анализа — вследствие кратковременности электрических разрядов, возбуждающих спектры, — кроме диаграмм состояния сплава, на эффект избирательного испарения большое влияние оказывают кинетические факторы: 1) скорости нагрева и охлаждения «рабочего объема» электрода-сплава, общая продолжительность действия на него высоких температур и 2) скорости диффузионных процессов, вызывающих расслоение или гомогенизацию, т. е. перераспределение состав фаз в рабочем объеме электрода.

Оценка кинетических факторов для интересующего нас случая искрового разряда возможна при помощи приближенных формул:

$$\tau_1 \sim \frac{L_1^2}{\kappa},$$

$$\tau_2 \sim \frac{L_2^2}{D},$$

где τ_1 — время выравнивания температуры в радиусе L_1 рабочего объема сплава-электрода; τ_2 — время осуществления диффузионного процесса в радиусе L_2 ($L_2 < L_1$); $\kappa = \lambda / c\rho$ — температуропроводность (λ — теплопроводность, c — теплоемкость, ρ — плотность); D — коэффициент диффузии.

Продолжительность искрового разряда $\tau_p \sim 10^{-4}$ сек., а продолжительность процесса «точечной» закалки (охлаждения) рабочего объема электрода $\tau_3 \sim 10^{-2}$ сек. (3). Отсюда время τ_T разогрева рабочего объема сплава-электрода не превышает $\sim 10^{-4} - 10^{-2}$ сек. Полагая L_2 порядка $10^{-3} - 10^{-4}$ см (3), найдем из (2), что осуществление диффузионных про-

* Схема 2а невероятна вследствие того, что рассматриваемый процесс не является мгновенным, а протекает во времени, при значительной скорости диффузии и конвекции при высоких температурах ($T \sim T_k$). Схема 2в неверна вследствие весьма малой скорости диффузии при $T \ll T_k$ (см. ниже).

сов в рабочем объеме сплава-электрода при электроническом разряде практически невозможно при значениях $D \ll 10^{-6}$ см²/сек. Так как для твердых металлических сплавов $D \sim 10^{-13} - 10^{-8}$ см²/сек⁽⁴⁾ и $x \cong 0,1 - 1$ ⁽⁵⁾, для газов можно дать оценку $D \sim x \sim 0,1 - 1$ (ср. ⁽⁵⁾), то при искровых разрядах диффузионные процессы в твердой фазе электродов совершенно исключаются; в жидкой же фазе они возможны лишь при очень высоких температурах, приближающихся к температуре кипения. Другими словами, плавление твердой фазы в рабочем объеме сплава электрода должно осуществляться лишь бездиффузионным^{*} путем — в результате быстрого перегрева сплава выше линий солидуса и ликвидуса. Диффузионные же процессы гомогенизации или расслоения фаз возможны лишь при высоких температурах, приближающихся к температуре кипения, при которой, в соответствии с диаграммой равновесия жидкость — пар данного сплава, жидкий раствор должен «расслаиваться» на парообразный и жидкий растворы.

В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением двухкомпонентных сплавов с неограниченной растворимостью компонентов во всех состояниях: твердом, жидком и газообразном^{*}. Для таких сплавов, как видно из предыдущего, условие для состава фаз имеет вид $x'' \neq x' \cong x$, причем $|x' - x''|$ соответствует интервалу концентраций в области расслоения жидкость — пар при температуре начала кипения сплава состава x' .

Пренебрегая различными систематическими и случайными ошибками при спектральном анализе⁽⁶⁾, интенсивности линий I_A и I_B спектров элементов A и B сплава можно выразить формулами

$$I_A = a(1 - x''), \quad I_B = bx'', \quad (3)$$

куда

$$x'' = \frac{1}{1 + \frac{b}{a} \frac{I_A}{I_B}} = \frac{1}{1 + \frac{b}{a} 10^{(s_A - s_B)/\gamma}}, \quad (4)$$

где a и b — интенсивности сравниваемых (полученных в одинаковых условиях) спектральных линий чистых металлов A и B ; s_A и s_B — поглощения сравниваемых спектральных линий A и B сплава; γ — коэффициент контрастности.

Для определения типа диаграммы равновесия жидкость — пар можно воспользоваться кривой $x'' = f(x)$, построенной в координатах x'' и x , где значения x'' находятся из экспериментальных данных спектрального анализа по формуле (4) для серии сплавов разного состава в интервале концентраций $0 \leq x \leq 1$. Легко видеть, что каждому из трех возможных типов диаграмм равновесия жидкость — пар соответствует определенный тип кривой $x'' = f(x)$. Так, на рис. 1 типу 1а соответствует кривая 1а', идущая выше прямой $x_i = x$; типу 1б — кривая 1б', идущая сначала выше, затем ниже $x_i = x$; типу 1в — кривая 1в', идущая сначала ниже, затем выше $x_i = x$. Здесь прямая $x_i = x$ соответствует идеальному случаю — отсутствию эффекта избирательного испарения для всех сплавов — B любого состава ($x'' = x$). На рис. 1б', в' точки x_0 пересечения кривой $x'' = f(x)$ с прямой $x_i = x$ соответствуют точкам равных концен-

^{*} Сплавы с гетерогенной структурой требуют специального рассмотрения в связи с возможностью преимущественного плавления и испарения одной из твердых фаз, обладающих наименьшей температуропроводностью⁽³⁾. Однако эффект преимущественного испарения какой-либо из фаз гетерогенного сплава может быть ослаблен явлением гомогенизации в жидком состоянии (вблизи температуры кипения). В подобных случаях диаграмма равновесия в области твердых состояний не будет оказывать существенного влияния на результат избирательного испарения.

траций на диаграммах 1б, 1в равновесия жидкость — пар. Существенно еще отметить, что кривая рис. 1б имеет точку перегиба с производной в точке x_0 равных концентраций $dx''/dx \rightarrow 0$, а кривая рис. 1в имеет точку перегиба в точке x_0 , причем $dx''/dx \rightarrow \infty$.

Все указанные признаки дают возможность определить не только тип диаграммы равновесия жидкость — пар, но и значение точек равных концентраций x_0 на диаграммах 1б и 1в.

В дальнейших наших работах мы намеряем применить предлагаемый метод для исследования типа диаграмм равновесия жидкость — пар в различных металлических сплавах с числом компонентов $n \geq 2$.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
9 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Л. Мандельштам, С. М. Райский, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 549 (1949). ² Б. Р. Лазаренко, Н. И. Лазаренко, Электрическая эрозия металлов, в. I (1944); в. 2 (1946). ³ Л. С. Палатник, ДАН, 89, 455 (1953); Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 70 (1951). ⁴ В. В. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, 1949. ⁵ Сборник физических констант, 1937. ⁶ В. К. Прокофьев, Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, I, 1951.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. ТАТЕВСКИЙ

**ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ, УПРУГОСТИ ПАРОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ
КИПЕНИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ (АЛКАНОВ)**

(Представлено академиком А. А. Баландиным 22 XII 1955)

Ранее нами было показано, что теплоты испарения парафиновых углеводородов могут быть рассчитаны по формулам, аналогичным таковым для гетероциклических соединений, теплот сгорания, термодинамических потенциалов, молярных объемов и молекулярных рефракций (¹, ²). В настоящей работе вопрос о теплотах испарения, упругостях паров и температурах кипения алканов разобран подробно.

Известно, что в небольшом интервале температур (несколько десятков градусов) упругость пара жидких веществ может быть представлена формулой

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + b', \quad (1)$$

где L — теплота испарения жидкости в идеальное газовое состояние (без поправки на неидеальность), b' — некоторая постоянная. Это уравнение будем записывать далее в виде

$$\lg p = -\frac{\lambda}{T} + b, \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{L}{4,575}, \quad b = \frac{b'}{2,303}.$$

Прямой анализ экспериментальных данных показывает, что уравнение (2) хорошо отображает экспериментальные данные для всех алканов от гексана до октана, если применять его к интервалам температур от 30 до 50°. Далее оказывается, что значения λ и b для выбранного интервала температур могут быть рассчитаны по формулам:

$$\lambda = \sum n_{ij} \lambda_{ij}; \quad b = \sum n_{ij} b_{ij}, \quad (3)$$

которые совершенно аналогичны подобным формулам для расчета других физико-химических величин алканов (¹, ³).

Таблица 1

Значения постоянных λ_{ij} и b_{ij} для разных интервалов температур

Постоянная	Интервал температур в °С				Постоянная	Интервал температур в °С			
	40—80	70—110	90—130	110—150		40—80	70—110	90—130	110—150
	478	478	477	478	b_{12}	3,431	3,423	3,412	3,410
	363	360	357	356	b_{13}	2,330	2,316	2,306	2,300
	298	292	288	285	b_{14}	1,768	1,751	1,739	1,725
	222	205	198	190	b_{22}	0,247	0,204	0,189	0,170
	113	91	84	72	b_{23}	—0,853	—0,904	—0,916	—0,936
	58	39	32	20	b_{24}	—1,428	—1,473	—1,481	—1,495
	44	20	8	—13	b_{33}	—1,919	—1,978	—1,993	—2,021
	12	—10	—19	—32	b_{34}	—2,476	—2,533	—2,541	—2,543
	—	—	—	—	b_{44}	—	—	—	—

Примечание. Значения λ_{ij} даны в кал/моль. Постоянные λ_{44} и b_{44} не могли быть определены из-за отсутствия экспериментальных данных по упругости паров алканов со связями C_4-C_4 .

Значения λ и b , вычисленные из данных по экспериментально измеренным давлениям паров алканов ⁽¹⁾, и рассчитанные по (3) и табл. 1

Угловодород	λ в ккал/моль											
	40—80°		70—110°		90—130°		110—150°		140—160°		170—190°	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
n-Гексан	1609	1622	1560	1571	1541	1548	1516	1526	1584	1603	1644	1658
2-Метилпентан	1535	1539	1491	1494	1473	1473	1462	1452	1481	1486	1516	1526
3-Метилпентан	1552	1545	1508	1498	1490	1479	1470	1456	1491	1486	1516	1526
2,2-Диметилбутан	1434	1430	1395	1393	1362	1373	1334	1353	1320	1307	1307	1307
2,3-Диметилбутан	1500	1466	1460	1460	1442	1436	1426	1411	1408	1401	1393	1393
n-Гептан	1837	1844	1773	1776	1745	1746	1713	1716	1732	1732	1752	1752
2-Метилгексан	1757	1761	1698	1699	1674	1671	1642	1642	1721	1732	1752	1752
3-Метилгексан	—	1767	—	1703	—	1677	—	1646	—	1733	—	1744
2,2-Диметилпентан	1646	1652	1597	1598	1575	1571	1548	1543	1551	1558	1588	1588
2,3-Диметилпентан	1731	1724	1676	1669	1654	1640	—	1605	1653	1649	1689	1689
2,4-Диметилпентан	1671	1678	1616	1622	1594	1596	1567	1568	1606	1614	1646	1646
3,3-Диметилпентан	1677	1668	1626	1618	1607	1594	1585	1566	1550	1542	1574	1574
3-Этилпентан	1777	1773	1714	1707	1692	1683	1662	1650	1733	1734	1752	1752
2,2,3-Триметилбутан	1629	1632	1583	1586	1564	1552	1536	1535	1481	1488	1507	1507
n-Октан	2072	2066	1990	1981	1953	1944	1914	1906	1986	1979	2007	2007
2-Метилгептан	1986	1983	1910	1904	1877	1869	1840	1832	1916	1909	1937	1937
3-Метилгептан	1994	1989	1918	1918	1884	1875	1845	1836	1921	1910	1937	1937
4-Метилгептан	1989	1989	1910	1918	1876	1875	1838	1836	1921	1910	1937	1937
3-Этилгексан	1986	1995	1911	1912	1876	1871	1838	1836	1921	1910	1937	1937
2,2-Диметилгексан	1870	1874	1803	1803	1773	1769	1737	1733	1815	1801	1824	1824
2,3-Диметилгексан	1945	1946	1873	1874	1841	1838	1805	1795	1881	1862	1881	1881
2,4-Диметилгексан	1892	1906	1826	1831	1796	1800	1761	1762	1840	1826	1840	1840
2,5-Диметилгексан	1898	1900	1830	1827	1799	1794	1763	1758	1840	1826	1840	1840
3,3-Диметилгексан	1884	1890	1820	1822	1793	1792	1760	1756	1840	1826	1840	1840
3,4-Диметилгексан	1956	1952	1884	1878	1853	1844	1817	1799	1881	1862	1881	1881
2-Метил-3-этилпентан	1931	1952	1863	1863	1833	1844	1817	1799	1881	1862	1881	1881
3-Метил-3-этилпентан	1912	1906	1850	1843	1822	1815	1790	1779	1881	1862	1881	1881
2,2,3-Триметилпентан	1854	1860	1792	1795	1765	1763	1734	1729	1840	1826	1840	1840
2,2,4-Триметилпентан	1771	1791	1715	1726	1691	1694	1661	1659	1733	1736	1752	1752
2,2,5-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,6-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,7-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,8-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,9-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,10-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,11-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,12-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,13-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,14-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,15-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,16-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,17-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,18-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,19-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,20-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,21-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,22-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,23-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,24-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,25-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,26-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,27-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,28-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,29-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,30-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,31-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,32-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,33-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,34-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,35-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,36-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,37-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,38-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,39-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,40-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,41-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,42-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,43-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,44-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,45-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,46-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,47-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,48-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,49-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,50-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,51-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,52-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,53-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,54-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,55-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,56-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,57-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,58-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,59-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,60-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,61-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,62-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,63-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,64-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,65-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,66-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,67-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,68-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,69-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,70-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,71-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,72-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,73-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,74-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,75-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,76-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,77-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,78-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,79-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,80-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,81-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,82-Триметилпент												

Таблица 3

Экспериментально определенные (5,6,7)* и рассчитанные по формулам
(4) и (3) температуры кипения парафиновых углеводородов
при нормальном давлении ($p = 760$ мм рт. ст.)

Углеводород	Т. кип. °C экспер.	Литература	Т. кип. °C расчет	Ошибка расчета
n-Гексан	68,7	(5)	70,3	+1,6
2-Метилпентан	60,3	(5)	61,1	+0,8
3-Метилпентан	63,3	(5)	62,3	-1,0
2,2-Диметилбутан	49,7	(5)	49,9	+0,2
2,3-Диметилбутан	58,0	(5)	57,8	-0,2
n-Гептан	98,4	(5)	98,5	+0,1
2-Метилгексан	90,1	(5)	90,0	-0,1
3-Метилгексан	91,9	(5)	90,9	-1,0
2,2-Диметилпентан	79,2	(5)	79,9	+0,7
2,3-Диметилпентан	89,8	(5)	89,0	-0,8
2,4-Диметилпентан	80,5	(5)	81,3	+0,8
3,3-Диметилпентан	86,1	(5)	84,7	-1,4
3-Этилпентан	93,5	(5)	91,9	-1,6
2,2,3-Триметилбутан	80,9	(5)	81,5	+0,6
n-Октан	125,7	(5)	124,5	-1,2
2-Метилгептан	117,6	(5)	116,7	-0,9
3-Метилгептан	118,9	(5)	117,8	-1,1
4-Метилгептан	117,7	(5)	117,8	+0,1
3-Этилгексан	118,5	(5)	119,0	+0,5
2,2-Диметилгексан	106,8	(5)	107,6	+0,8
2,3-Диметилгексан	115,6	(5)	115,5	-0,1
2,4-Диметилгексан	109,4	(5)	109,7	+0,3
2,5-Диметилгексан	109,1	(5)	108,5	-0,6
3,3-Диметилгексан	112,0	(5)	112,3	+0,3
3,4-Диметилгексан	117,7	(5)	116,6	-1,1
2-Метил-3-этилпентан	115,7	(5)	116,6	+0,9
3-Метил-3-этилпентан	118,3	(5)	117,0	-1,3
2,2,3-Триметилпентан	109,8	(5)	110,3	+0,5
2,2,4-Триметилпентан	99,2	(5)	99,0	-0,2
2,3,3-Триметилпентан	114,8	(5)	113,8	-1,0
2,3,4-Триметилпентан	113,5	(5)	113,0	-0,5
n-Нонан	150,8	(5)	149,5	-1,3
2-Метилоктан	143,3	(5)	141,7	-1,6
3-Метилоктан	144,2	(5)	142,2	-2,0
4-Метилоктан	142,5	(5)	142,2	-0,3
3-Этилгептан	143,1	(5)	142,7	-0,4
4-Этилгептан	141,2	(5)	142,7	+1,5
	142,2	(7)	142,7	+0,5
2,2-Диметилгептан	132,7	(5)	134,3	+1,6
2,3-Диметилгептан	140,7	(5)	139,3	-1,3
2,4-Диметилгептан	133,5	(5)	134,2	+0,7
2,5-Диметилгептан	136,0	(5)	134,2	-1,8
2,6-Диметилгептан	135,2	(5)	133,7	-1,5
3,3-Диметилгептан	137,0	(5)	137,4	+0,4
	137,3	(5)	137,4	+0,1
3,4-Диметилгептан	140,1	(5)	139,8	-0,3
	140,6	(5)	139,8	-0,8
3,5-Диметилгептан	136,0	(5)	134,7	-1,3
4,4-Диметилгептан	134,4	(5)	137,4	+3,0
	135,2	(5)	137,4	+2,2
2-Метил-3-этилгексан	138,0	(7)	139,8	+1,8
3-Метил-3-этилгексан	—	—	140,5	—
2-Метил-4-этилгексан	—	—	134,7	—
3-Метил-4-этилгексан	141,9	(7)	140,3	-1,6
2,2,3-Триметилгексан	133,6	(5)	135,5	+1,9
	135,0	(7)	135,5	+0,5
2,2,4-Триметилгексан	126,5	(5)	126,4	-0,1
2,2,5-Триметилгексан	124,1	(5)	125,9	+1,8
2,3,3-Триметилгексан	137,7	(5)	138,2	+0,5
3,3,4-Триметилгексан	139,0	(5)	136,8	-2,2

Таблица 3 (продолжение)

Углеводород	Т. кип. °С экспер.	Литература	Т. кип. °С расчет	Ошибка расчета
2,3,5-Триметилгексан	131,4	(5)	131,2	—0,2
3,3,4-Триметилгексан	140,4	(5)	138,7	—1,7
3,3,5-Триметилгексан	130,6	(5)	129,1	—1,5
3,3-Диэтилпентан	146,2	(5)	143,6	—2,6
2,2-Диметил-3-этилпентан	133,8	(5)	136,0	+2,2
2,3-Диметил-3-этилпентан	141,6	(7)	141,3	—0,3
2,4-Диметил-3-этилпентан	136,7	(5)	138,6	+1,9
2,2,3,4-Тетраметилпентан	133,0	(5)	132,4	—0,6
2,2,4,4-Тетраметилпентан	122,3	(5)	117,5	—4,8
2,3,3,4-Тетраметилпентан	141,6	(5)	138,9	—2,7

* Т. кип. приведены с точностью $\pm 0,1$ °С.

Значения λ_{ij} и b_{ij} для различных интервалов температур приведены в табл. 1*.

Для иллюстрации сходимости значений λ и b , вычисленных из экспериментальных данных по упругости паров⁽⁴⁾ алканов и рассчитанных формулам (3), приводим сравнение соответствующих значений в табл. Поскольку сходимость экспериментальных и рассчитанных значений λ и b удовлетворительная, метод расчета, основанный на формулах (2) и (3), может быть применен и для расчета упругости паров жидких алканов.

Имея возможность по данным табл. 1 рассчитать λ и b для любых температур в интервале от 40 до 150°, используя значения λ_{ij} и b_{ij} , приведенные в табл. 1, и формулы (3), мы можем определить и температуры кипения алканов T_k в абсолютной шкале или t_k в °С при заданном давлении по формулам:

$$T_k = \frac{\lambda}{b - \lg p}; \quad t_k = \frac{\lambda}{b - \lg p} - 273,2.$$

В частности, при $p = 760$ мм мы можем рассчитать T_k и t_k алканов при нормальном давлении. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных таким образом значений температур кипения при нормальном давлении приведено в табл. 3.

Изложенные выше результаты показывают, что разработанный нами метод расчета физико-химических величин охватывает, помимо таких физико-химических постоянных, как энергия образования и теплота сгорания молекулярный объем, плотность и рефракция⁽¹⁾, термодинамический потенциал при постоянном давлении⁽²⁾, также и такие физико-химические постоянные, как теплоты испарения, упругости паров и температуры кипения алканов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в физико-химических свойствах, М., 1953. ² В. М. Татевский, Уч. зап. МГУ, в. 174, 235 (неорганическая и физическая химия), (1955). ³ В. М. Татевский, ДАН, 75, № 6, 819 (1950). ⁴ М. Д. Тиличев, Упругости паров углеводородов, Справочник Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, в. 3, гл. IX, 1951. ⁵ М. Д. Тиличев, Основные физические константы углеводородов, Справочник Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, в. гл. XV, М., 1954. ⁶ F. D. Rossini et al., Selected Values of Properties of Hydrocarbons, Washington, 1953. ⁷ M. P. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, N. Y., 1943.

* Постоянные b_{ij} , приведенные в табл. 1, вычислены в предположении, что давление пара в формулах (1) и (2) выражено в мм рт. ст.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ФЕДОРОВА и Г. Л. ВИДОВИЧ

**ДИФфуЗИОННАЯ КИНЕТИКА ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ РЕЖИМЕ
РАЗМЕШИВАНИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 30 XII 1955)

Изучение конвективной диффузии в условиях турбулентного течения представляет интерес как для практики проведения процессов электролиза, так и для теории турбулентности.

Различные модели турбулентного пограничного слоя, описанные в литературе, приводят к разной степени зависимости диффузионного потока от коэффициента диффузии диффундирующих к поверхности частиц (¹). Согласно предположению о ламинарном характере движения жидкости в пограничном подслое, диффузионный поток пропорционален коэффициенту диффузии в первой степени. Теория, вытекающая в согласии с представлениями, развитыми Л. Д. Ландау и В. Г. Левичем, постепенное ослабление турбулентности в пограничном слое (^{1, 2}), дает зависимость диффузионного потока от коэффициента диффузии в степени $3/4$. Измерение диффузионного потока на поверхность вращающегося диска при катодном восстановлении кислорода и ионов водорода в условиях турбулентного течения жидкости (³) подтвердило справедливость второй точки зрения.

В настоящей работе поставлена задача определения температурного коэффициента конвективной диффузии в турбулентных условиях размешивания в сравнении с температурным коэффициентом при ламинарном режиме.

Кинетика диффузии определялась по величине предельного тока методом измерения поляризационных кривых при температурах 0; 20; 40° на примере реакции катодного восстановления иода: $J'_3 + 2e^- \rightarrow 3J'$ в растворе $MJ_2 + 1 \text{ МКЖ}$. Указанная реакция была выбрана как наиболее простая, идущая без образования газовой фазы. Для ламинарного режима разложения измерялся предельный ток диффузии иона J'_3 на вращающийся платиновый диск площадью $S = 18 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ при скоростях вращения 13; 29,3 и 49,7 об/сек. Для турбулентного режима измерялся предельный ток диффузии иона J'_3 на электрод необтекаемой формы (см. рис. 1), представляющий собой срез впаянной в стекло платиновой проволоки, движущейся по окружности. Скорость вращения этого электрода была равна 49,7; 67; и 123 об/сек, рабочая поверхность электрода равнялась $4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2$, радиус окружности $l = 9 \text{ мм}$. Л. Н. Некрасовым при изучении зависимости отности тока диффузии от формы электрода было найдено, что такая форма электрода обеспечивала получение наибольших плотностей диффузионного тока*.

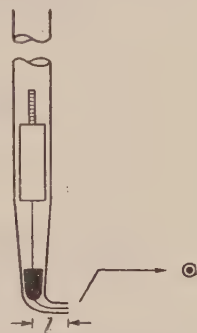


Рис. 1. Электрод необтекаемой формы

* Дипломная работа, МГУ, 1953.

Во всех случаях нерабочая часть поверхности электрода и стержень его покрывались стеклянным кожухом и не подвергались воздействию электричества. Платиновые электроды перед началом работы кипятились в разбавленной азотной кислоте, а перед измерением активировались попеременно анодной и катодной поляризацией в растворе 1 н серной кислоты.

Растворы электролитов готовились на бидистиллате. Химически чистый иодистый калий дважды перекристаллизовывался из бидистиллата и при-

Таблица 1

Т-ра в °С	Вязкость раствора, η	Плотность раствора, d	Кинематич. вязкость, ν
0	0,01567	1,1584	0,01345
20	0,00994	1,1524	0,00867
40	0,00644	1,1426	0,00573

качивался при температуре 500°. Анализ прокаленного иодистого калия на присутствие в нем KJO_3 показал лишь ничтожные следы последнего, которые не могли влиять на полученные результаты. Иод дважды возгонялся. Плотность и вязкость используемого раствора 0,1 MJ_2 +1 MKJ приведены в табл. 1.

Измерения производились в ячейке емкостью катодного отделения которой равнялась 150 мл. В качестве анодов приме-

нялись два симметрично расположенных каломельных электрода. Электродом сравнения служил нормальный каломельный электрод. Кончик сифона электрода сравнения помещался на расстоянии 1—2 мм от центра вращения исследуемого электрода, что обеспечивало малое значение и постоянство омического падения потенциала в растворе при различных положениях электрода. К вращающемуся электроду ток подводился чер-

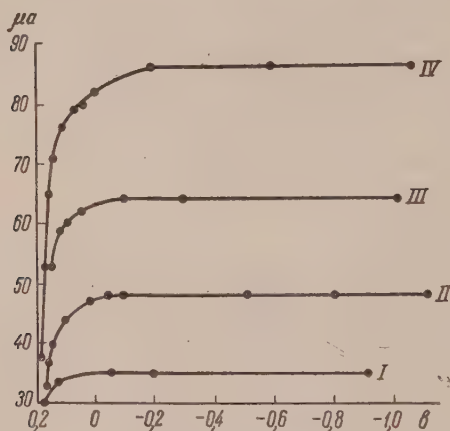


Рис. 2

Рис. 2. Поляризационные кривые при турбулентном режиме размешивания в растворе 0,1 MJ_2 + 1 MKJ при 20°. Число оборотов электрода в секунду: I — 49,7; II — 67; III — 90; IV — 123

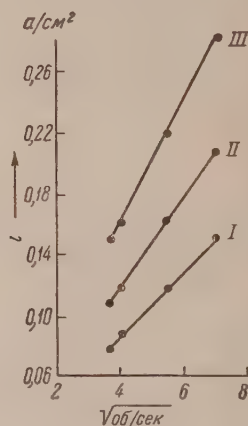


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость предельного тока диффузии от корня квадратного из числа оборотов электрода в растворе 0,1 MJ_2 + 1 MKJ при ламинарном режиме размешивания. I — 0°; II — 20°; III — 40°

шпиндель, в верхней части которого имелось углубление, куда помещалась капелька ртути. В ртуть опускался конец провода, закрепленного в упругой металлической пластинке, что обеспечивало хороший контакт при вращении. Изменение скорости вращения электрода производилось путем изменения соотношения радиусов шкивов, установленных на оси мотора и на оси вращения электрода. Скорость вращения определялась тахометром.

Поляризационные кривые, построенные по опытным данным для ламинарного и турбулентного режима размешивания, имеют, как это видно, например, из рис. 2, хорошо выраженные площадки, по которым и определялась величина предельного тока диффузии.

Как видно из рис. 3 в согласии с теорией, наблюдается линейная зависимость предельного тока диффузии i от корня квадратного из числа оборотов электрода m для ламинарного режима размешивания.

Значение коэффициента диффузии вычислялось по формуле В. Г. Ле-ча

$$D^{1/2} = \frac{1,62 i \nu^{1/2}}{F n c_0 \sqrt{\omega}}, \quad (1)$$

где n , c_0 и ω — соответственно, число электронов, участвующих в реакции, концентрация восстанавливающегося вещества в молях на 1 мл и угловая скорость вращения электрода.

Полученные значения коэффициента диффузии иона J_2' приведены в бл. 2; они близки к указанным в литературе. Так, Хогг и Крайчмен⁽⁴⁾ получили для температуры 25,7° значение коэффициента диффузии иона в растворе 0,06 н $J_2 + 0,1$ н KJ $D = 1,02 \cdot 10^{-5}$ см²/сек, в то время как интерполяцией наших данных в той же температуры получается значение $D = 1,05 \cdot 10^{-5}$ см²/сек.

Из температурных зависимостей коэффициента диффузии, $1/\nu$ и предельного тока были вычислены по формуле Аррениуса кажущиеся энергии активации соответствующих процессов E_D , E_ν и E_T . Значения E_T — средние из значений, полученных при разных числах оборотов. Полученные значения приведены в табл. 2. Согласно уравнению (1) в случае ламинарного режима E_T связано с E_D и E_ν соотношением

Таблица 2

Т-ра в °С	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^5$	Энергия активации E в кал/моль			
		E_D	E_ν	E_T	$(E_T)_{\text{выч}}$
0	0,67				
20	0,96	2870	3500	2520	2500
40	1,36	3200	3750	2830	2760

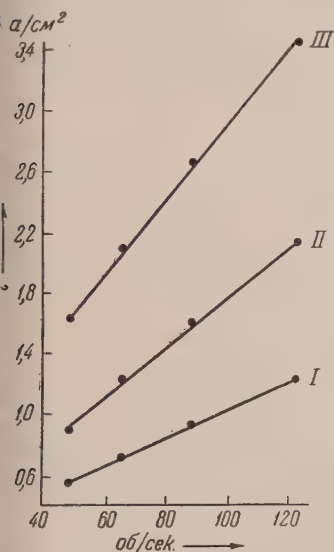


рис. 4. Зависимость предельного тока диффузии от числа оборотов электрода в растворе 0,1 $J_2 + 1$ МКJ при турбулентном режиме размешивания: I — 0°; II — 20°; III — 40°

$$E_T = \frac{4E_D + E_\nu}{6}. \quad (2)$$

Значения $(E_T)_{\text{выч}}$, приведенные в табл. 2, получены при помощи соотношения (2). Практическое совпадение значений E_T и $(E_T)_{\text{выч}}$, т. е. выполнение уравнения (2), в нашем случае является естественным следствием способа определения величины E_D , поскольку последняя находилась по значениям D , вычисленным при помощи уравнения (1). Совпадение это, таким образом, само по себе еще не позволяет делать выводы о правильности теории конвективной диффузии. Такие выводы делаются, однако, возможными при сопоставлении значений E_D и E_ν с величиной E_T , полученной на опыте при других условиях размешивания.

На рис. 4 приведены кривые $i-m$, полученные в том же растворе с электродом необтекаемой формы (рис. 1) при турбулентном режиме размешивания. Как и в случае ламинарного режима, наблюдаемая при турбулентном режиме размешивания зависимость i от m находится в удовлетворительном согласии с выводами из теории В. Г. Левича, согласно которой диффузионный ток в случае турбулентного режима приближенно линейно зависит от числа оборотов электрода.

Рассчитанные из полученных величин предельного тока значения ка-

жущейся энергии активации E_T приведены в табл. 3. Они хорошо сходятся с величинами $(E_T)_{\text{выч}}$, рассчитанными по вытекающей из теории турбулентного размешивания В. Г. Левича* формуле

$$E_T = 0,75 E_D + 0,65 E_v. \quad (3)$$

Из табл. 2 и 3 видно, что E_T при ламинарном режиме размешивания почти вдвое меньше, чем при турбулентном. На зависимость кажущейся энергии активации при диффузионном контроле от режима размешивания указал уже Риддифорд (6). Зависимость энергии активации от режима размешивания показывает ошибочность точки зрения некоторых авторов, связывающих величину этой энергии активации с природой молекулярного процесса, происходящего у электрода (6).

Как следует из вышесказанного, хотя температурная зависимость предельного тока диффузии и изменяется при изменении режима размешивания, она полностью определяется температурными зависимостями коэффициента диффузии и кинематической вязкости.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за предложение темы и постоянный интерес к работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., 1952. ² Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, 1944. ³ И. А. Багоцкая, ДАН, 88, 1057 (1952). ⁴ E. Haggel, M. Kraichman, J. Am. Chem. Soc., 76, 1431 (1954). ⁵ L. Riddiford, J. Phys. Chem., 56, 745 (1952). ⁶ С. В. Горбачев, ЖФХ, 24, 888 (1950); 28, 135 (1954).

* Согласно Левичу (уравнение 25,9 и 26,8 работы (1)) при турбулентном режиме диффузионные токи на пластинку и на вращающийся диск пропорциональны $K^{1/2}$, а обратны пропорциональны $\text{Pr}^{3/4}$, где K — некоторый коэффициент, а Pr — число Прандтля, равное ν/D . Величина $K^{1/2}$ приблизительно пропорциональна $\nu^{1/10}$ (уравнения 26,9 и 25,10). Таким образом, i должно быть пропорционально $D^{0,75} \nu^{-0,65}$, откуда получается уравнение (3).

А. Ф. ГОРБОВ

О ПРОЦЕССАХ КАРБОНАТИЗАЦИИ ИНДЕРСКИХ БОРАТОВ

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 25 I 1956)

Бораты представляют собой образования, неустойчивые в зоне гипергеза. Установлено, что при взаимодействии с водой бораты не просто растворяются, а подвергаются гидролизу⁽¹⁾, в результате которого они разлагаются с выделением свободной ортоборной кислоты и соответствующих оснований. Неизбежно, в естественных условиях при воздействии на бораты растворов, содержащих углекислоту, процессы гидролиза их должны сопровождаться явлениями карбонатизации. Интересные в этом отношении наблюдения были сделаны нами при изучении Индерских боратовых месторождений.

По качеству борных руд Индерские месторождения боратов делятся на ашаритовые и неашаритовые. Первые составляют около 70% всех месторождений, остальная часть относится к неашаритовым, слагаемым в основном кальциевыми боратами. По причине малой растворимости ашарита он рассматривался как «наиболее устойчивый минерал»⁽¹⁾ и высказывалось предположение, что явлениями карбонатизации могут сопровождаться только кальциевые бораты. Опыт изучения Индерских месторождений показал, однако, что залежи кальциевых боратов, как правило, не подвергаются явлениям карбонатизации и сохраняют исключительную чистоту минералогического состава. Однако неизвестно ни одной ашаритовой залежи, которая той или иной степени не была бы карбонатизирована.

Насколько глубоко зашел процесс карбонатизации ашаритовых месторождений, видно из того, что залежи ашарита ныне находятся в виде неправильной формы гнезд и линз в более или менее мощной оболочке вторичных карбонатов, которые в рудничной практике получили наименование «карбонатной рубашки». Часто в периферических маломощных частях ашаритовых залежей наблюдается полное замещение ашарита вторичными карбонатами, составляющими так называемые «карбонатные хвосты» месторождений. Заключенные в образованиях вторичных карбонатов реликты ашарита также оказываются в различной степени карбонатизированными, отражая собой разные стадии процесса замещения. Этот процесс начинается с поверхности ашаритовых залежей, постепенно проникает в более глубокие части последних и протекает до полного замещения ашарита вторичными карбонатами.

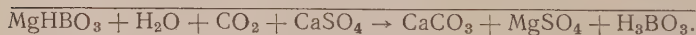
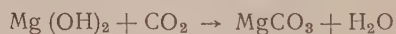
Минералогический состав карбонатизированных ашаритов был в свое время изучен Я. Я. Яржемским, который установил, что вторичные карбонаты в ашарите представлены главным образом кальцитом, иногда арагонитом; всегда наблюдается некоторое количество доломита, эпсомита и сподуменитово-гипса. Отсюда видно, что в условиях гипсовой шляпы процесс карбонатизации ашарита представляет сложный процесс двойного обмена.

Представление о ходе процесса карбонатизации ашарита можно получить из сопоставления данных химических анализов проб различного качества ашаритовых руд. В табл. 1 приведено 10 полных анализов в разной степени карбонатизированного ашарита, расположенных в порядке возрастания стадии замещения. Все анализы, произведенные аналитиками Б. Б. Поленовой, М. М. Тихомировой, Е. А. Луньковым и др., заимствованы из журналов Индерской геолого-разведочной экспедиции и Геологической

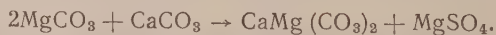
№№ п. п.	B ₂ O ₃	MgO	CO ₂	CaO	SO ₃	H ₂ O	Не- раств. ост.	Сумма	Ашарит	Каль- цит	Доло- мит	Эпсо- мит	Гипс	При- мес
1	37,32	44,96	3,89	2,64	0,15	9,89	1,15	100	90,2	0,6	7,6	0,5	—	1,1
2	33,54	41,65	7,74	6,18	0,33	9,19	1,37	100	81,0	4,4	12,2	1,0	—	1,4
3	31,59	40,76	9,76	7,07	0,64	9,18	1,00	100	76,4	3,0	17,6	2,0	—	1,0
4	29,12	37,70	10,38	8,02	0,46	8,25	6,07	100	70,4	5,0	17,1	1,4	—	6,5
5	26,50	34,83	14,83	13,40	0,38	7,45	2,61	100	64,0	14,1	18,1	1,2	—	2,6
6	23,14	30,55	17,23	18,20	2,08	7,46	1,34	100	55,9	21,8	16,1	1,5	3,4	1,3
7	20,90	28,41	18,68	19,15	1,71	6,57	4,58	100	50,5	22,5	18,4	1,1	2,9	4,6
8	18,61	23,62	22,40	26,31	0,94	5,47	2,65	100	44,9	41,5	8,7	1,1	1,2	2,6
9	14,61	18,28	26,15	32,50	1,54	4,81	2,11	100	35,4	53,5	5,5	0,9	2,6	2,1
10	сл.	3,29	40,13	48,72	3,09	1,17	3,60	100	сл.	75,0	14,7	0,4	6,3	3,6

службы рудника. Пересчет анализов на минералогический состав произведен автором.

Из приведенных в табл. 1 данных химических анализов можно видеть, что с увеличением степени карбонатизации ашарита последовательно уменьшается содержание B₂O₃ и, соответственно с ним, падает содержание MgO. В противоположность этому, в составе породы прогрессивно возрастает содержание CO₂ и, соответственно, CaO. Из пересчета данных химических анализов на минералогический состав выявляется также, что в результате карбонатизации с уменьшением содержания в породе ашарита непрерывно растет содержание кальцита, который резко преобладает в составе крайне карбонатизированных ашаритов, в то время как содержание доломита сохраняется более или менее постоянным на всех стадиях замещения. Из этих данных следует, что карбонатизация ашарита в условиях гипсовой шляпы развивается в направлении вытеснения и замещения ортоборной кислоты углекислотой и магния кальцием. Очевидно, этот процесс происходит в результате гидролиза ашарита при участии гипсовых растворов и в целом его можно представить следующей схемой реакций:



В ходе этого процесса, особенно на первых стадиях замещения ашарита известную роль играет также реакция образования доломита, которая очевидно, протекает по схеме



Итак, в результате развития изображенного выше процесса замещения ашарита в гипсовых породах на месте его залежей из карбонатов накапливаются кальцит и отчасти доломит, а новообразования (сульфат магния и ортоборная кислота) постепенно вымываются атмосферными водами и дальнейшая их история, очевидно, связана с движением подземных вод.

Таким образом, ашарит в поверхностных условиях является минералом неустойчивым. Он представляет собой кислую соль такой очень слабой кислоты, как ортоборная, которая легко вытесняется из своих соединений всеми другими кислотами, в том числе и угольной. Это правило в отношении ашарита замечательно выражено в наблюдаемых ныне явлениях карбонатизации ашаритовых залежей Индера.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт галургии

Поступило
10 IX 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Николаев, Физико-химическое изучение природных боратов, Изв. АН СССР, 1947

Л. Н. ОВЧИННИКОВ

**ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 5 IV 1955)

Главнейшую роль в процессах минералообразования и миграции химических элементов играют растворы. Анализ природных парагенетических минеральных ассоциаций на основе законов термодинамики позволил Д. С. Коржинскому^(1,2) вскрыть различное поведение веществ при их переносе в растворах и ввести понятие о геохимической подвижности элементов. На основании парагенетического анализа и данных о взаимоотношении минералов в различных процессах^(1,2) эмпирически устанавливается резко различная подвижность веществ. Большое значение этого различия для процессов минералообразования требует раскрытия его физических причин.

В случае, когда перемещение компонентов раствора происходит только посредством диффузии, подвижность каждого из них определяется скоростью этой диффузии. Для этих условий Д. С. Коржинский⁽²⁾ предложил выражение подвижности:

$$M = DC_{\text{макс}}$$

где D — коэффициент диффузии, а $C_{\text{макс}}$ — максимально возможная для изучаемого процесса разность концентраций. Скорость диффузии в растворах пропорциональна градиенту концентрации, вследствие чего диффузия действует на ограниченные расстояния и поэтому не может являться главным процессом переноса вещества в земной коре.

В случае инфильтрации важное значение имеет так называемый фильтрაციонный эффект — задержка и отставание растворенного вещества от растворителя, при котором происходит не слитное, а дифференциальное перемещение вещества. Скорость перемещения различных компонентов раствора не одинакова и отличается от скорости течения растворителя. Д. С. Коржинский⁽³⁾ произвел теоретическое исследование полученного экспериментальным путем уравнения фильтрационного эффекта и указал на его большую роль при метаморфизме горных пород и образовании руд.

Для экспериментального изучения факторов, влияющих на подвижность элементов при просачивании растворов через толщи горных пород, мы совместно с А. С. Шур и В. Г. Максеновым провели несколько серий опытов в Лаборатории минералогии и геохимии Горно-геологического института Уральского филиала Академии наук СССР^(4, 5).

Оказалось, что фильтрационный эффект, который можно рассматривать в первом приближении как величину обратную подвижности, зависит от ряда внешних и внутренних факторов и может достигать значительной величины (50 и более процентов от всего количества растворенного вещества). Он различен для разных компонентов раствора и обуславливает их различную, дифференциальную подвижность при инфильтрации до полной задержки того или иного из них и отложения перед преградами различной проницаемости. В настоящей краткой статье обобщены результаты этих экспериментальных исследований.

Экспериментально выяснено, что величина фильтрационного эффекта зависит от пористости фильтрующей среды, температуры, давления, а также от свойств вещества: размеров фильтрующихся частиц (у электролитов от радиусов гидратированных ионов), коэффициента диффузии и концентрации.

П о р и с т о с т ь. С увеличением размера пор фильтра величина фильтрационного эффекта уменьшается, причем степень уменьшения неодина-

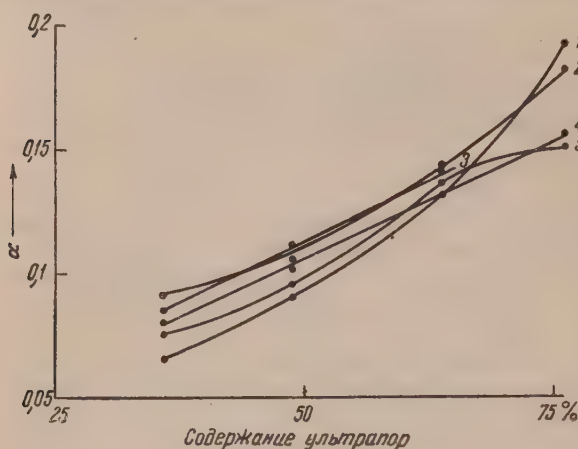


Рис. 1. Зависимость величины фильтрационного эффекта (выраженного в долях единицы) от содержания пор в фильтрах с радиусами капилляров $\leq 50 \cdot 10^{-7}$ см. 1— MgSO_4 ; 2— CaSO_4 ; 3 — NiSO_4 ; 4— CuSO_4 ; 5— ZnSO_4 . Все растворы концентрации 0,01 н

кова для различных ра-
створов. При прочих рав-
ных условиях величина
фильтрационного эффекта
определяется содержанием
наиболее мелких ультра-
пор в фильтре (см. рис. 1).
При одинаковой степени
пористости (суммарном ко-
личестве пор) величина
фильтрационного эффекта
тем выше, чем больший
процент занимают поры
размерами меньше 50 м.
По крупным порам течение
раствора совершается без
задержки растворенного
вещества. Это, в частности,
может привести к тому, что
плотные горные породы, со-
держащие только мельчай-
шие поры, пропуская в отно-
сительно малых количест-

вах растворитель—воду, могут оказаться практически непроницаемыми для некоторых растворенных веществ и служить естественными барьерами для них. Убедительные факты существования таких барьеров сведены в статье Мэкея (⁶).

Таблица 1

Зависимость количества задерживающегося на фильтре вещества от давления (в %)

Раствор	При 4 атм.	При 8 атм.	Раствор	При 4 атм.	При 8 атм.
CuSO_4	23,4	30,3	NiSO_4	19,5	22,4
CaSO_4	28,1	35,1	MnSO_4	20,0	27,0
CaCl_2	28,3	31,5	Na_2SO_4	10,2	14,0
MgSO_4	24,0	30,0	NaCl	10,0	12,0

Т е м п е р а т у р а. Как показывают наши эксперименты, с повышением температуры фильтрационный эффект уменьшается. Это, вероятно, связано с противодействующим влиянием диффузии, скорость которой значительно увеличивается с температурой.

Д а в л е н и е. Увеличение давления приводит к увеличению количества задержанного из раствора вещества (см. табл. 1).

Увеличение количества задержанного вещества с повышением давления вызывается возрастанием скорости фильтрации с давлением, что приводит к уменьшению противодействующего влияния диффузии. Величина собственно фильтрационного эффекта «в чистом виде» от давления не зависит.

К о н ц е н т р а ц и я. Чем меньше концентрация, тем больше фильтрационный эффект (см. табл. 2).

Уменьшение величины фильтрационного эффекта с повышением концентрации, вероятно, так же как и при изменениях температуры и давления, является следствием влияния диффузии (⁷), скорость которой возрастает с концентрацией и которая, таким образом, препятствует выделению растворенного вещества из растворителя.

Размер фильтрующихся частиц. Фильтрационный эффект зависит от природы раствора. В растворах электролитов он особенно различен для катионов разной валентности (см. табл. 3), что обуславливается явлением их гидратации.

При фильтрации растворов радиус гидратированного иона играет роль важного фактора. Чем больше его величина, тем больше фильтрационный эффект, тем больше задержка растворенного вещества и, следовательно, тем меньше его подвижность⁽⁵⁾. С этой стороны, опыты показывают, что подвижность передвигания коллоидных растворов в порах горных пород (что также обусловлено размером фильтрующихся частиц). Зависимость величины фильтрационного эффекта от радиуса гидратированных ионов должна иметь важное значение для раскрытия условий химической подвижности ионов при осадочивании растворов через мощные комплексы горных пород. Можно предполагать, что радиус гидратированного иона наряду с содержанием и размерами ультрапор тех пород, через которые осуществляется инфильтрация сложного исходного раствора, является одним из факторов дифференциального перемещения вещества и инфильтрационного метасоматоза.

Таблица 2

Зависимость величины фильтрационного эффекта от концентрации раствора в %

Раствор	0,1 н	0,0001 н	0,00001 н
CuSO ₄	7	10	16
CaSO ₄	6	16	19
MgSO ₄	11	19	
CoSO ₄	9	18	
ZnSO ₄	4	10	15

Таблица 3

Зависимость величины фильтрационного эффекта от радиуса гидратированного иона

Ион	Радиус гидратированного иона в Å	Фильтр. эффект в %	Давление в атм.
K ⁺	1,22	6,0	1
Na ⁺	1,80	7,0	
Cu ⁺⁺	3,35	16,0	
Zn ⁺⁺	3,42	17,0	
Mg ⁺⁺	3,42	19,0	
Co ⁺⁺	3,65	18,0	8
Na ⁺	1,80	16,0	
Ca ⁺⁺	3,08	43,0	

Примечание. Радиус гидратированного иона вычислен приближенно по формуле⁽⁸⁾: $r = \frac{n_e e_0 F}{6\pi\eta u}$, где n_e — валентность иона, e_0 — элементарный электрический заряд, F — константа Фарадея, η — вязкость раствора, u — абсолютная подвижность иона.

Зависимость размера пор фильтрующей среды, концентрации раствора и его коэффициента диффузии.

Влиянием этого фактора, возможно, объясняется зональное распределение отложений различных металлов (элементов) по мере удаления движущихся растворов от их очага и приуроченность рудных скоплений металлов, обладающих гидратированными ионами с большими радиусами, непосредственно к материнским породам.

Таким образом, в результате проведенного нами исследования устанавливается, что фильтрационный эффект растет с увеличением радиуса фильтрующего гидратированного иона (или радиуса фильтрующейся частицы вообще) и давления на раствор и уменьшается с ростом температуры,

Горно-геологический институт
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
4 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. С. Коржинский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1936). ² Д. С. Коржинский, Зап. Минер. общ., ч. 71, в. 3—4 (1942). ³ Д. С. Коржинский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1947). ⁴ Л. Н. Овчинников, В. Г. Максенов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1949). ⁵ Л. Н. Овчинников, А. С. Шур, Тр. совещ. по эксперимент. минералогии и петрографии, в. 2, 1953. ⁶ R. A. Maskau, J. Geol., 41, № 1 (1946). ⁷ Б. Эршлер, ЖФХ, 5, в. 10 (1934). ⁸ А. И. Бродский, Физическая химия, ч. II, 1948, стр. 613.

Ю. Ю. ЮРК

О ГИДРАТАЦИИ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА И ПРЕОБРАЗОВАНИИ ИХ В ГИДРООКИСЛЫ (НА ПРИМЕРЕ КРИВОГО РОГА)

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 21 I 1956)

В геологической литературе существуют противоречивые мнения о гидратации окислов железа и преобразовании их в гидратные формы. Одни считают естественным явлением переход окислов железа в гидроокислы в процессе гипергенеза, другие же отрицают это или считают, что подобные явления происходят чрезвычайно редко и в особых условиях.

В. И. Вернадский считал, что на земной поверхности в коре выветривания при обычных условиях гематит не устойчив и переходит в гидрат окиси железа — гетит и лимонит⁽²⁾. С. С. Смирнова указывает, что гематит чрезвычайно устойчив, но в некоторых условиях лимонитизируется в той или иной мере. Последнее особенно часто происходит при наличии обильной окисляющегося пирита⁽⁶⁾. Магнетит, по мнению С. С. Смирнова, также чрезвычайно устойчив, и лимонитизация чистого магнетита, как правило, проявляется в крайне небольшом масштабе.

А. Г. Бетехтин также считает, что гематит, как высший окисел железа является химически стойким минералом в зоне окисления. Превращение его в гидроокислы устанавливается исключительно редко и притом в совершенно особых условиях. Магнетит тоже с большим трудом подвергается гидратации⁽¹⁾. И. И. Гинзбург в результате исследования минералов коры выветривания пришел к выводу, что гематит и мартит остаются обычно не гидратированными; в качестве примера он приводит Кривой Рог и гору Высую⁽³⁾.

Отрицание гидратации окислов железа в обычных природных условиях основывается главным образом на опытных наблюдениях, но не лишены и теоретических предпосылок. Исследование минералов коры выветривания показывает, что такие минералы, как магнетит, и особенно гематит, весьма устойчивы в зоне окисления и переходят в россыпи, не подвергаясь гидратации. опыты показывают, что если даже раскаленную Fe_2O_3 положить в воду, то гидратации ее не происходит. Теоретически это можно объяснить тем, что произведение растворимости Fe_2O_3 меньше, чем произведение растворимости гидроокиси железа ($PP\ Fe(OH)_3 = 4 \cdot 10^{-38}$).

Нередко приходится слышать, что в криворожских рудах и породах лимонитизации* (кроме карбонатов и силикатов железа) подвержен магнетит и мартит, как высший окисел, не лимонитизируется. Этому находится объяснение в том, что в состав магнетита входит часть двухвалентного железа, которое, подвергаясь окислению, приводит к разрушению решетки минерала, облегчая этим процесс гидратации его. Как известно, карбонаты и сульфиды железа, а также другие минералы, в состав которых входит двухвалентное железо, сравнительно легко подвергаются лимонитизации в процессе гипергенеза. Но в отличие от сульфидов и карбонатов, в составе ма

* Под лимонитизацией подразумевается преобразование в гидроокислы железа.

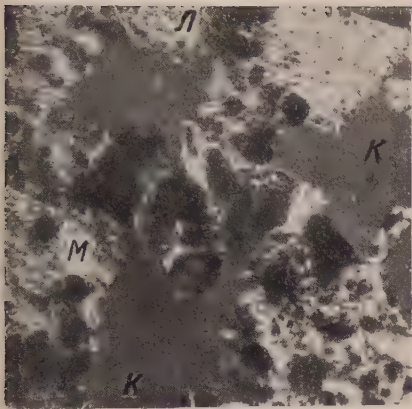


Рис. 1. Остатки магнетита в мартите лимонитизированы. л — лимонит (серое), м — мартит, к — кварц. 120 X



Рис. 2. Магнетит внутри кристаллов мартита не лимонитизирован. г — мартит, м — магнетит, л — лимонит, 120 X



Рис. 3. Замещение гётитом (г) кристаллов мартита (м). В верхнем кристалле мартита видно маленькое зерно остаточного магнетита (серое). 120 X



Рис. 4. Мелкие зерна пирита (белые) и остаточные зерна мартита (м — серо-белые) в массе гётита (г)

ита резко преобладает окисное железо, что в сочетании с плотнейшей окантовкой ионов в решетке минерала препятствует или затрудняет его гидратацию. Вследствие этого процесс окисления и гидратации магнетита происходит при определенных значениях pH и окислительно-восстановительного потенциала среды.

Однако наши наблюдения и наблюдения других геологов над поведением окислов железа в коре выветривания Криворожского бассейна показывают, что как магнетит, так и гематит-мартит в значительной степени подвержены гидратации и преобразованию в гидроокислы железа, причем мартит поддается этому преобразованию в неменьшей мере, чем магнетит.

Гидраты окислов железа весьма широко распространены в Криворожском бассейне в третичной и современной коре выветривания. Процессу лимонитизации подвержены все железистые минералы (в том числе и гематит) и этот процесс идет как на поверхности, так и на значительной глубине (до 400 м).

Изучение многочисленных полированных шлифов из различных месторождений бассейна показывает различные формы и различные ступени лимонитизации мартита и магнетита. В этом отношении интересны не сплошные железняковые руды, в которых не видно или чрезвычайно мало остатков первичных рудных минералов, а те породы, в которых минералы железа частично лимонитизированы. Неравномерность лимонитизации окислов железа свидетельствует о сложности этого процесса. В одном и том же рудном теле, в одном и том же штуфе можно наблюдать различную степень и форму лимонитизации окислов.

Изучая штуфы лимонитизированной руды или железистого роговика, в которых процесс мартитизации магнетита прошел не до конца и внутри кристаллов мартита находятся остатки магнетита, можно видеть, что в одной части лимонитизации подверглись лишь остатки магнетита внутри кристаллов мартита, а пластинки последнего по спайности в магнетите и внешние мартитовая оболочка кристаллов остаются нетронутыми, и таким образом сохраняется решетчатая структура мартитизации (рис. 1). Судя по этому, казалось бы, что лимонитизируется лишь магнетит, а мартит устойчив. Но мы видим, что лимонитизации подвергнута вся рудная масса (и мартит и магнетит) и среди лимонита наблюдаются как мелкие остаточные зерна мартита с остатками магнетита внутри их, так и нетронутые или лишь частично затронутые лимонитизацией зерна мартита, причем остатки магнетита в таких кристаллах не подверглись лимонитизации (рис. 2).

Чрезвычайно любопытная картина лимонитизации встречается в мартитовой рудной массе. На рис. 3 показана разная степень лимонитизации окислов мартита, находящихся в гетитовой массе. Вверху рисунка два зерна мартита (белые) почти не тронуты замещением, слева виден как бы изогнутый остаток зерна мартита, замещенного с двух сторон гетитом, а внизу слева от мартита осталось лишь два мелких пластинчатых зерна, из которых меньшее зерно как бы растворяется в гетитовой массе. Главная часть полированного шлифа заполнена гетитовой массой.

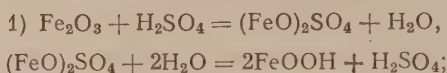
Мы не можем здесь осветить вопрос о составе и номенклатуре гидроокислов железа, о которых идет речь. Заметим лишь, что среди них присутствуют главным образом гетит и лимонит, изредка лепидокрит и, кроме того, окислы смешанного состава. В частности лимонитизированной рудной массе в шихте № 5 рудника им. Фрунзе на глубине 225 м и в других участках встречался гидрогематит, по отражательной способности занимающий среднее положение между гематитом и гетитом.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что процесс гидратации и преобразования окислов железа в гидроокислы развит широко в Криворожском бассейне.

А. С. Поваренных⁽⁵⁾, объясняя ход процесса лимонитизации железистых минералов, проводит аналогию с процессом окисления металлов. Мы подыскиваем к объяснению этого процесса с иной точки зрения, учитывая, в част-

ности, замечание С. С. Смирнова о лимонитизации гематита и магнетита в сульфидной обстановке (6).

Изучая полированные шлифы бурожелезняковых руд (образовавшихся за счет окислов Fe) как с участков вблизи поверхности, так и из глубоких зон, мы нередко встречали в лимонитовой или гетитовой массе мелкие зерна свежего пирита (рис. 4). Но так как сульфиды более легко подвергаются лимонитизации, чем окислы, то нельзя допустить, что эти зерна пирита являются первичными и не были затронуты поверхностными процессами. Следовательно, пирит в данном случае является вторичным, возникшим в процессе образования гидроокислов Fe. Это проливает свет на то, что гидратация окислов железа шла не прямым путем, а через растворение и гидролиз с участием в растворах такого активного реагента, как H_2SO_4 . Источником серной кислоты и H_2S в растворах служат сульфиды, которых вполне достаточно в породах Криворожской серии, особенно в породах верхнего отдела. Следовательно, ход процесса гидратации окислов железа с участием в растворе H_2SO_4 мы представляем себе таким путем:

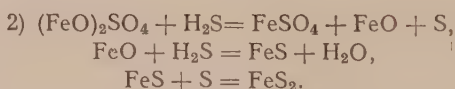


при наличии магнетита процесс идет так же:

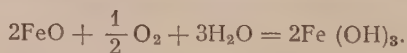


Этот процесс происходит при изменяющемся значении pH, но во всяком случае не ниже, а выше 3. Поэтому образуется не сульфат $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, а окисульфат $(\text{FeO})_2\text{SO}_4$. Но при каких же условиях, в таком случае образуется пирит вместе с гидроокислами Fe?

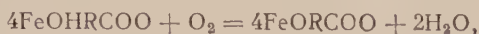
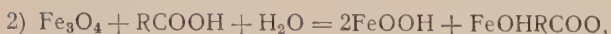
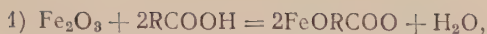
В. В. Щербина указывает (7), что образование гидроокиси железа (лимонита и др.) охватывает окончание кислой стадии и начало выпадения и слабо щелочных растворов. pH современных шахтных вод Криворожского бассейна, по данным В. Д. Нотарова, колеблется в пределах 6,4—7,5, изредка бывает выше 8 и чрезвычайно редко снижается до 5—4,8. Вполне естественно, что в условиях нейтральной среды, при наличии в растворах H_2S , могут возникать в отдельных участках восстановительные условия, которых будет выпадать FeS_2 . Этот процесс восстановления представляется в таком виде:



Параллельно, но в других условиях может идти образование лимонита:



Так нам представляется процесс преобразования окислов железа в гидроокислы в Криворожском бассейне в широком масштабе. Однако мы не считаем, что это единственный путь образования гидроокислов. Наряду с ним этот процесс может идти и иным путем, например с участием в растворах гуминовых веществ. Важную роль участия гуминовых веществ в преобразовании мартито-магнетитовых пород и руд Криворожья надо признать для периода создания третичной лимонитовой коры выветривания Криворожского бассейна. В период, предшествовавший сарматскому, и в нижнем сарматское время теплый и влажный климат с богатой растительностью этого района (4) мог обуславливать накопление гуминовых веществ, способствовавших выветриванию минералов железа и преобразованию их в гидроокислы таким путем:



Псевдоморфозы при этом обычно не образуются, процесс гидратации проводится миграцией гидроокислов железа и образованием натечных форм или жеод из слабо сцементированной гидрогетитовой массы.

Институт геологических наук
Академии наук УССР

Поступило
8 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Г. Бетехтин, Минералогия, М., 1950. ² В. И. Вернадский, М. Курбатов, Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги, 1937. И. И. Гинзбург, И. А. Рукавишникова, Минералы древней коры выветывания Урала, Изд. АН СССР, 1951 г. ⁴ Г. І. Молявко, І. Г. Підплічко, ологічн. журн., 15, в. І (1955). ⁵ А. С. Поваренных, Минералогич. сборн., Львов, 6 (1952). ⁹ С. С. Смирнов, Зона окисления сульфидных месторождений, Изд. АН СССР, 1955. ⁷ В. В. Щербина, Сов. геол., Сборн. 43 (1955).

А. Н. БЕЛОЗЕРСКИЙ, И. В. АСЕЕВА и А. Ф. МОРОЗ

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ
НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ В КУЛЬТУРАХ НЕКОТОРЫХ БАКТЕРИЙ,
ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ И УСТОЙЧИВЫХ К ГРИЗЕМИНУ
И СТРЕПТОМИЦИНУ**

(Представлено академиком А. И. Опариным 7 II 1956)

В последнее время в литературе доказывается, что образование лекарственно устойчивых форм микробов сопровождается изменением ряда их признаков, как, например: морфологии клеток, формы колонии, биохимических свойств, антигенной структуры, вирулентности и т. д.

Вряд ли можно сомневаться в том, что этим изменениям в обмене веществ бактерий должны соответствовать изменения и в химическом составе протоплазмы. Можно ожидать, что они в какой-то мере должны коснуться нуклеиновых кислот и нуклеопротеидов как основных компонентов микробной клетки. В самое последнее время появились сообщения, касающиеся изучения этой группы веществ в указанном направлении ⁽¹⁾.

Нами было предпринято сравнительное изучение содержания рибонуклеиновой (РНК) и дезоксирибонуклеиновой (ДНК) кислот в чувствительных и устойчивых культурах некоторых бактерий в процессе их развития. Для изучения были взяты следующие бактериальные культуры:

1) Штамм золотистого стафилококка № 5—гриземиноустойчивый и стрептомициноустойчивый варианты. Последние были получены в результате многократных пересевов чувствительного штамма на средах, содержащих возрастающие концентрации антибиотика. Исходный штамм *Staph. aureus* № 5 первоначально был чувствителен к 15,6 ед/мл гриземина и 0,5 ед/мл стрептомицина. Полученный из этого штамма гриземиноустойчивый вариант рос при 128000 ед/мл гриземина, а стрептомициноустойчивый вариант — при 1600 ед/мл стрептомицина.

2) Штамм кишечной палочки № 613, чувствительный к гриземину вариант и полученный из него устойчивый вариант. Исходный штамм кишечной палочки № 613 первоначально был чувствителен к 7,8 ед/мл гриземина; гриземиноустойчивый вариант рос при концентрации гриземина 128000 ед/мл, т. е. устойчивость к антибиотику возросла более чем в 16000 раз.

Антибиотикоустойчивые формы отличались от исходных штаммов, как это было подробно изучено одним из нас ⁽²⁾, рядом морфологических и культуральных признаков.

Для исследования брались 6-, 24- и 48-часовые культуры чувствительных и устойчивых вариантов стафилококка и 12-, 24- и 48-часовые культуры чувствительных и устойчивых вариантов кишечной палочки. Все культуры выращивались на мясопептонном агаре. По истечении соответствующего срока бактериальная масса смывалась водой, центрифугировалась и заливалась спиртом с таким расчетом, чтобы его концентрация была не ниже 80—85%. Бактериальная масса затем многократно обрабатывалась спиртом и эфиром и, наконец, высушивалась в вакуум-эксихаторе.

В полученной таким образом бактериальной массе определялись: общий азот по Кьельдалю, общий и нуклеиновый фосфор по Эмбдену, кислотнорастворимый фосфор по разнице между общим и нуклеиновым фосфором, азот пуриновых оснований по Макула и Графе в модификации Корчагина ⁽³⁾, гентозы по Юнгбургу в модификации Белозерского ⁽³⁾ и ДНК по Динс.

На основании этих определений и соответствующих расчетов ⁽³⁾ составлялось представление о количествах и типах нуклеиновых кислот и белковых веществ и их изменениях в зависимости от приобретения устойчивости к антибиотику, а также в зависимости от возраста культуры.

Полученные нами аналитические данные, выраженные в процентах на абс. сухой вес бактериальной массы, представлены в табл. 1, 2 и 3.

Таблица 1

Изменение химического состава (в %) золотистого стафилококка чувствительного и устойчивого к гризеомину вариантов в зависимости от возраста культуры

час.	азот	Общ. фосфор	Нуклей- нов. фосфор	Кислотно- раствор. фосфор	Пентозы	Азот пуринов	Нуклеинов. кислоты		РНК по пентозам	ДНК по ДНК	Белок
							по фос- фору	по пу- ринам			
Чувствительный вариант											
6	13,47	2,80	2,23	0,57	5,53	2,23	22,96	20,33	13,72	3,72	61,22
24	13,41	2,42	1,87	0,55	4,03	1,83	19,26	16,68	10,00	3,71	62,91
48	13,41	1,80	1,34	0,46	2,50	1,14	13,80	10,39	6,20	3,72	69,91
Устойчивый вариант											
6	13,29	2,41	1,78	0,63	4,09	1,86	18,33	16,96	10,16	3,66	64,79
24	13,25	2,15	1,55	0,60	2,85	1,47	15,95	13,40	7,06	3,62	65,85
48	13,26	1,71	1,19	0,52	2,20	1,05	12,25	9,57	5,45	3,66	70,62

Таблица 2

Изменение химического состава (в %) золотистого стафилококка чувствительного и устойчивого к стрептомицину вариантов. Возраст культуры 24 часа

Исследуемая культура	Общ. азот	Общ. фосфор	Нуклейновый фосфор	Кислотно-раств. фосфор	НТ О	Азот пуринов	Нуклеинов. кислоты		РНК по пентозам	ДНК по ДНК	Белок
							по фос-фору	по пуринам			
Чувств. вар.	13,42	2,62	2,06	0,56	4,00	1,79	21,21	16,32	9,92	3,71	67,76
Устойч. вар.	13,27	2,21	1,60	0,61	3,53	1,58	16,48	14,40	8,75	3,68	66,45

Таблица 3

Изменение химического состава (в %) кишечной палочки чувствительного и устойчивого к гризеомину вариантов в зависимости от возраста культуры

Возраст культуры, час.	Общ. азот	Общ. фосфор	Нуклеи- нов. фосфор	Кислотно- раств. фосфор		Азот пуринов	Нуклеинов. кислоты		РНК по пентозам	ДНК по ДНК	Белок
							по фос- фору	по пу- ринам			
Чувствительный вариант											
12	14,72	2,18	1,73	0,45	5,59	1,93	17,81	17,60	13,83	1,72	74,19
24	14,65	1,91	1,47	0,44	4,34	1,54	15,14	14,04	10,76	1,73	76,88
48	14,74	1,10	0,87	0,27	2,63	0,86	8,90	8,20	7,52	1,70	82,66
Устойчивый вариант											
12	13,86	1,98	1,53	0,45	5,11	1,61	15,75	14,63	12,64	1,65	70,66
24	13,85	1,73	1,31	0,42	3,76	1,16	12,46	10,40	9,32	1,58	73,13
48	13,86	1,33	1,05	0,28	3,47	1,13	10,81	10,21	8,60	1,60	76,01

Из представленных в табл. 1, 2 и 3 данных следует, что количество РНК закономерно уменьшается с возрастом культуры, а количество ДНК остается без существенных изменений на протяжении всего цикла развития микробов. Отмечается некоторое увеличение количества белка с возрастом культуры. Следует отметить, что в культурах стафилококка в кислотнонерастворимой фракции содержатся, видимо, какие-то фосфорные соединения иные,

и нуклеиновые кислоты, так как расчет последних по фосфору дает несколько большие величины, чем расчет по азоту пуриновых оснований.

При сопоставлении аналитических данных по содержанию РНК в чувствительных и устойчивых вариантах всех исследованных культур обращает на себя внимание общая закономерность, а именно: развитие чувствительных к антибиотикам культур происходит при более высоком уровне РНК. Кроме того, возрастные изменения в содержании РНК у устойчивых культур происходят более замедленно. В случае устойчивого

варианта кишечной палочки через 48 час. развития наблюдалось более высокое содержание РНК, чем у соответствующей чувствительной формы. Эти факты могли бы свидетельствовать в пользу того, что устойчивые культуры характеризуются более замедленным циклом развития,

Это положение находит подтверждение в данных по учету выхода бактериальной массы на различных этапах развития. В табл. 4 представлены выходы бактериальной массы для чувствительных и устойчивых к гризеомину культур, выраженные в граммах сухого веса на 100 матрацев.

Более быстрый темп развития исходной культуры кишечной палочки по сравнению с устойчивым вариантом подтверждается также и характером построенной нами кривой скорости деления обеих форм (рис. 1). Как видно из рис. 1, цикл развития у исходного штамма кишечной палочки значительно короче, чем у гризеиноустойчивого варианта. У исходной культуры после 12 час. выращивания скорость деления резко снижается и к 48 час. падает до 252 мин., в то время как наивысшая величина скорости деления была от 6 до 12 час. и равнялась

мин. В это же самое время у гризеиноустойчивого варианта падение скорости деления в интервале от 12 до 48 час. очень незначительное. Эта кривая находится в полном соответствии с данными о выходе бактериальной массы, а также с данными, представленными в табл. 3, из которых видно, что к 48 час. роста скорость падения количества РНК у устойчивого варианта меньше, чем у исходного чувствительного штамма. Из данных по изменению РНК, выходу бактериальной массы и скорости деления бактерий вытекает, что устойчивые к гризеомину формы характеризуются более замедленным циклом развития по сравнению с чувствительными формами.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова и
Институт эпидемиологии и микробиологии
им. Н. Ф. Гамалея Академии медицинских наук СССР

Поступило
7 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Beljansky, J. Guelfi, Ann. Inst. Past., 86, 115 (1954); А. Г. Буканская, С. С. Дебов, Вопр. мед. хим., 1, 422 (1955). ² А. Ф. Мороз, ЖМЭИ, (1956); Диссертация, М., 1951. ³ А. Н. Белозерский, Н. И. Проскуряков, Практическое руководство по биохимии растений, 1951.

Таблица 4

Выход бактериальной массы у чувствительных и устойчивых к гризеомину форм (в граммах сух. веса на 100 матрацев)

возраст культуры, час.	Выход бактериальной массы стафилококка в г		Возраст культуры, час.	Выход бактериальной массы кишечной палочки, в г	
	чувствит. вар.	устойчив. вар.		чувствит. вар.	устойчив. вар.
6	2,1	0,9	12	24,9	10,5
24	12,0	7,0	24	24,0	16,0
48	12,8	13,5	48	15,0	21,3

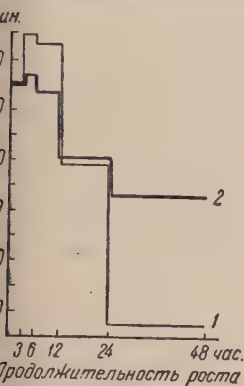


рис. 1. Скорость деления Coli 613 чувствительного к гризеомину (1) и устойчивого к гризеомину (2) в зависимости от продолжительности роста

П. А. КОЛЕСНИКОВ и С. В. ЭМЕНОВА

О ДЕЙСТВИИ СВЕТА И ГЛИКОЛАТА НА ОКСИДАЗУ ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТЕНИЯХ

К ВОПРОСУ О ТАК НАЗЫВАЕМОЙ «АДАПТАЦИИ» ПРОРОСТКОВ

(Представлено академиком А. И. Опариным 27 III 1956)

Оксидаза гликолевой кислоты широко распространена в зеленых листьях растений (^{1a}). Она не всегда обнаруживалась в этиолированных листьях, а если и обнаруживалась, то в значительно меньших количествах, чем в зеленых. Тольберт с сотрудниками установили, что активность этой оксидазы при освещении этиолированных листьев увеличивается почти пропорционально накоплению в них хлорофилла. С другой стороны, активность оксидазы в этиолированных листьях может быть увеличена путем выдерживания их с гликолевой кислотой в темноте (^{2,3}). На основании этих фактов и данных Кальвина с сотр. (⁴) о том, что гликолевая кислота появляется среди ранних продуктов фотосинтеза, Тольберт делает вывод, что активирование оксидазы при освещении этиолированных листьев совершается вследствие адаптации листьев к потреблению образующейся в результате фотосинтеза гликолевой кислоты. В настоящей статье мы приводим некоторые результаты наших исследований по затронутому выше названным авторами вопросу.

Объектами наших исследований служили проростки ячменя сорта Венер, пшеницы сорта Московка-Яровая, кориандра сорта 247-1. Проростки выращивались в кюветах: этиолированные в темном шкафу, а зеленые на подоконнике. Определение активности оксидазы гликолевой кислоты проводилось нами в приборе Варбурга. Листья растирались в ступке с М/1

Таблица 1

Действие света на активность оксидазы гликолевой кислоты из зеленеющих проростков кориандра (поглощение O_2 в μ л дополнительно от гликолевой кислоты за 1 час)

Проростки	№№ опытов						
	1	2	3	4	5	6	7
Исходные	0	0	0	0	0	0	0
Освещенные . . .	0	0	0	7; 8	110; 105	48; 40	100; 99

Примечание. Свет солнечный. Температура воздуха 25°. Освещались на корню. Опыт № 1 — 10 мин. свет; № 2 — последовательно 10 мин. свет, 1 час темнота, 15 мин. свет; № 3 — как в № 2 + 1 час темнота и 1 час свет; № 4 — как в № 3, но еще 1 час свет; № 5 — 10 мин. свет, 24 часа темнота, 3 часа свет; № 6 — 3 часа свет; 7 — 2 дня свет и 2 ночи темнота

вой кислоты по применявшемуся ранее одним из нас методу (^{1b}). Эти количества всегда оказывались прямо пропорциональны между собой. Мы об

фосфатным буфером рН 7 в весовом отношении листья: буфер = 1 : 5. Спелензия центрифугировалась 5 мин. при 2000 3000 об/мин для удаления неактивных грубых частей. В сосуд Варбурга бралось по 4,5 мл экстракта 0,5 мл воды или 0,1 М гликолевой кислоты, предварительно нейтрализованной 0,1 М едким натром, и 0,3 мл 20% K(OH). Определение велось при 25°.

Наряду с определением количества поглощаемого кислорода после инкубации определялось количество образовавшейся глиоксальной

жили, что иногда этиолированные проростки содержали активную оксидазу гликолевой кислоты, особенно в опытах с ячменем. Там, где этой активности не было или она была слабой, освещение проростков вело к получению активного фермента. В табл. 1 приведены данные серии характерных опытов.

Из табл. 1 видно, что кратковременное освещение в течение 10—25 мин. ведет к получению активного фермента. При 3-часовом непрерывном освещении получается активный фермент, но лучший эффект наблюдался, когда освещение в течение 3 час. последовало после предварительного кратковременного освещения и длительного затемнения. В табл. 2 приведены данные о действии гликолата на активность оксидазы гликолевой кислоты этиолированных проростках. Проростки в темноте опрыскивались из пульверизатора 0,008 М раствором гликолата на корню, или срезанные погружались черешками в 0,008 М раствор гликолата и выдерживались в течение различных промежутков времени. Контрольные пробы обрабатывались тем же способом водой.

Таблица 2

Действие гликолата на активность оксидазы гликолевой кислоты в этиолированном ячмене (поглощение O_2 в $\mu\text{л/час}$)

	№№ опытов							
	1	2	3	4	1	2	3	4
	Опрыскивание на корню				Погружение в раствор			
Темнота. Контроль . . .	69; 55	20; 27	5; 6	—	25	59; 70	—	—
Гликолат . . .	95; 100	138; 140	28	6; 12	99	109; 115	—	—
Свет. Контроль . . .	—	38	—	67; 73	94	—	137; 137	148; 137
Гликолат . . .	—	155	160; 170	—	114	—	202; 196	155; 165

Примечание. В серии опытов с опрыскиванием возраст проростков в днях: в опытах №№ 1 и 2—5; № 3—7; № 4—4. Выдержка с гликолатом в опыте № 1—сутки, в остальных 6 час. В серии опытов с погружением проростки 5—6-дневные. Выдержка с гликолатом, в сутках в опытах №№ 1 и 2—2; № 3—1; № 4—1,5.

Из табл. 2 видно, что как опрыскивание, так и погружение проростков в раствор гликолата ведет к активированию фермента. На свету эффект больше, чем в темноте. Эти наши данные полностью согласуются с наблюдениями Тольберта с сорг. (2,3), проводившими опыты с ячменем, овсом, пшеницей. Казалось бы, что эти факты подтверждают и выводы, сделанные Тольбертом относительно адаптации проростков. Однако оказалось, что для получения активного фермента из этиолированных проростков не обязательно их освещать или выдерживать с гликолатом. Достаточно лишь потереть листья с фосфатным буфером, к которому добавлен гликолат (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что при растирании этиолированных проростков с гликолатом всегда получается активная оксидаза.

Мы обнаружили также, что гликолат способствует сохранению оксидазы гликолевой кислоты и из зеленых листьев (табл. 4). Данные табл. 4 получены путем определения оксидазы гликолевой кислоты в приборе Варбурга, в ванну которого были вмонтированы 2 лампы по 200 вт непосредственно к сосудикам.

Как видно из табл. 4, выдерживание экстракта фермента в течение часа при 25° на свету и в темноте значительно снижало активность фермента, тогда как за это время в присутствии гликолата активность фермента не менялась.

В связи с тем, что оксидаза гликолевой кислоты содержится и в этиолированных проростках и что для ее обнаружения в них требуется дополнительное добавление гликолата, представляло интерес сравнить содержание гликолевой кислоты в зеленых и этиолированных листьях. Для этого мы выращивали проростки ячменя в темноте и на свету. Половина темновосходов растений через 5—6 дней выставлялась на 1—2 дня на свет. Все пробы снимались одновременно (брались только листовые пластинки) и помещались в термостат при 100° для инактивации ферментов в них и затем высушивались при комнатной температуре. В стандартных условиях производилась экстракция органических кислот эфиром в течение 5—6 суток. Мы пытались применить для определения гликолевой кислоты описанные в литературе колориметрические методы, но они оказались непригодными ввиду их неспецифичности. Поэтому мы применили метод хроматографии на бумаге, использованный одним из нас ранее^(1в). В всех случаях были получены отчетливые пятна гликолевой кислоты одинаковых размеров. Сравнение опытных пятен с пятнами свидетеля показали, что наши объекты содержали 100—150 γ гликолевой кислоты на 1 г свежих листьев. По данным Штутца и Бурриса⁽⁵⁾, в зеленых листьях ячменя содержится 25—80 γ гликолевой кислоты на 1 г свежих листьев. Эллис⁽⁶⁾ нашел 15 γ гликолевой кислоты в 1 г свежей массы этиолированных проростков ячменя.

Таблица 3

Защита гликолатом оксидазы гликолевой кислоты в этиолированных листьях (поглощение O₂ в мл/час)

Возраст проростков в сутках	Растирание с буфером		Растирание с буфером и 0,008 M раствором гликолата	
	контроль	гликолат	контроль	гликолат
Ячмень				
Зародыши				
1 ночь	130; 119	129; 136	—	157
Листья				
2	—	141; 149	—	167
4	32; 32	62	192; 193	192; 183
5	30; 28	25; 48	189; 176	171; 170
5	—	20	—	180; 194
7	32; 33	121; 124	205; 208	208; 216
Кориандр				
Листья				
14	—	24; 21	—	97; 70
14	—	43; 36	—	75; 95
Пшеница				
Листья				
3	29; 33	37; 35	45	44; 34
4	12; 13	29; 35	75; 38	56; 38
5	23; 27	79; 73	142; 148	126; 121
7	36; 40	99; 123	114; 116	—
9	30; 26	178; 143	203; 275	—

* Добавлялся гликолат при определении оксидазы в приборе Варбурга, в отличие от контроля, куда вместо гликолата добавлялась вода. При растирании с 0,008 M раствором гликолата фермент получался насыщенным субстратом. Дополнительное добавление гликолата не увеличивало поглощения кислорода.

Таким образом, можно прийти к выводу, что концепция Тольберта об адаптации проростков при зеленении к потреблению образующейся в процессе фотосинтеза гликолевой кислоты не состоятельна. Факты скорее говорят о том, что в этиолированных проростках имеется какой-то инактиватор оксидазы гликолевой кислоты, который может быть устранен светом или нейтрализован гликолатом. Гликолат здесь защищает свой фермент от какого-то инактиватора. Повидимому, для нейтрализации инактиватора этиолированных проростков своей гликолевой кислоты недостаточно поэтому требуется ее дополнительное добавление. О природе инактиватора защитном механизме гликолата мы сообщим в другом месте.

В связи с полученными результатами необходимо пересмотреть и наши прежние взгляды на оксидазу гликолевой кислоты. Если раньше мы считали

ойственной только зеленым клеткам, то теперь необходимо считать, что одержится и в незеленых клетках и не зависит от фотосинтеза. В табл. 3 вано, что деятельность оксидазы гликолевой кислоты начинается с мо- а прорастания зарос- й. Это отчетливо выра- для ячменя и хуже пшеницы, что объясня- наличием у пророс- пшеницы чехла.

ри прорастании пше- вначале чехол растет рее, чем листовой по- Нем моложе проросток, масса чехла больше по- нению с листовым по- л. Мы обнаружили, что и не содержит оксидазы олевой кислоты. В тех аях, когда мы отделяли очки от чехлов, мы

а получали более активные ферменты. В опыты же мы были вынуж- брать проростки целиком, так как отделение чехлов, особенно в моло- проростках, является длительной операцией. Хотя мы по возможности ились производить эту операцию в темноте, мы не могли достигнуть ютной темноты и, как правило, после этой операции отделяемые очки содержали активную оксидазу, хотя на вид они и оставались эти- ованными.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
14 X 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

П. А. Колесников, а) Усп. совр. биол., 38, 2(5), 133 (1954); б) Биохимия, 124 (1949); в. ДАН, 96, № 1, 125 (1954). ² N. E. Tolbert, R. H. Burris, J. Biol. Chem., 186, 791 (1950). ³ N. E. Tolbert, M. S. Cohan, J. Biol. Chem., 186, 145 (1953). ⁴ A. A. Benson, M. Colvin, J. Exp. Bot., 1, No. 1, 63 (1950). ⁵ E. Stutz, R. H. Burris, Plant Physiol., 26, 226 (1951). ⁶ D. C. Elliott, J. Biol. Chem., 186, 145 (1953).

Таблица 4

ащита гликолатом своей оксидазы из зеленых
листьев (поглощение O_2 в $\mu\text{л/час}$, $t = 25^\circ$)

	Темнота		Свет	
	внесение гликолата			
	через 1 час	сразу	через 1 час	сразу

Пшеница

1-й час	0	167; 162	34; 31	175; 165
2-й "	78; 7	168; 159	65; 83	202; 187

Ячмень

1-й час	19; 25	199; 255	112; 99	269
2-й "	92; 90	170; 165	140; 148	202

Б. А. КУДРЯШОВ, Т. М. КАЛИШЕВСКАЯ и Ю. А. ШАРОВА

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПРОТРОМБОКИНАЗЫ И ТРОМБОКИНАЗЫ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 30 I 1956)

В ряде исследований (¹⁻⁶) было установлено, что тканевой сок, так как и кровяные пластинки, содержит протромбокиназу. Протромбокиназа превращается в тромбокиназу при взаимодействии с белковым компонентом плазмы — тромботропином (¹⁻⁶). Сравнительное изучение протромбокиназы и возникающей из нее тромбокиназы показало нам, что первая отличается от второй как по своим биохимическим, так и по некоторым физико-химическим свойствам. В настоящем сообщении изложены итоги сравнительного изучения устойчивости к нагреванию экстрактов протромбокиназы и тромбокиназы.

Материал и методика. В экспериментах была использована свежая оксалатная плазма человека и крысы (на 9 частей крови добавлялась 1 часть 0,1 М раствора оксалата натрия). Стандартный экстракт тромбокиназы из головного мозга крысы приготавливался ранее описанным методом. Кровяные пластинки выделялись из крови фракционным центрифугированием при охлаждении (1—3°) в силиконированной посуде. Кровь для этой цели бралась у крыс из яремной вены силиконированным шприцем. Кровяные пластинки немедленно после выделения дважды промывались 0,8% NaCl, смешанным с раствором оксалата натрия (0,1 М) в отношении 9 : 1. Отмытые пластинки заливались соевым раствором (NaCl 0,85%), взятым в объеме, равном объему плазмы, из которой были выделены пластинки. Экстракция пластинок протекала в течение 2 час. при охлаждении и постоянном помешивании стеклянной палочкой. Активация экстракта протромбокиназы, полученного как из мозга крысы (тромбопластин), так и из кровяных пластинок, производилась плазменным тромботропином ранее описанным методом (^{1, 8}). Рекальцификация плазмы осуществлялась 0,025 М раствором CaCl₂ (1 : 1).

Результаты эксперимента

1. Протромбокиназа. Протромбокиназа, полученная в виде экстракта в соевом физиологическом растворе, нагревалась в водяной бане при определенной температуре и в продолжение определенного времени. После этого экстракт протромбокиназы активировался плазменным тромботропином при 37° в стандартных условиях (¹). По активности возникающей тромбокиназы, определяемой на оксалатной плазме человека (¹), судили о степени тех изменений, которые произошли в протромбокиназе вследствие ее нагревания.

Итоги изучения указанных изменений в тканевой протромбокиназе из головного мозга крысы представлены на рис. 1, А, построенном по средним данным 22 опытов. Из этих данных видно, что нагревание экстракта тканевой протромбокиназы в течение 10 мин. до 65° не оказывает заметного влияния на ее свойство превращаться в тромбокиназу при взаимодействии с тро-

ном (100% активности). Нагревание же при 75° ведет к значительной потере этого свойства: возникающая из такой протромбокиназы тромбокиназа обладает только 35% активности.

Изучение в тех же условиях протромбокиназы кровяных пластинок, как это видно из рис. 1, В, построенного по средним данным 20 опытов, дало несколько иные результаты. Протромбокиназа кровяных пластинок крысы оказалась значительно более термолабильной, чем тканевая протромбокиназа. Она выдерживает нагревание в течение 10 мин. только до 45°. Повышение температуры до 55° приводит к снижению выхода тромбокиназы до 20%, а из протромбокиназы, прогретой при 65°, выход тромбокиназы практически равен 0.

Разница в термостабильности между тканевой протромбокиназой и протромбокиназой кровяных пластинок демонстрируется также рис. 1, С, построенным по средним данным 16 опытов, в которых тканевая протромбо-

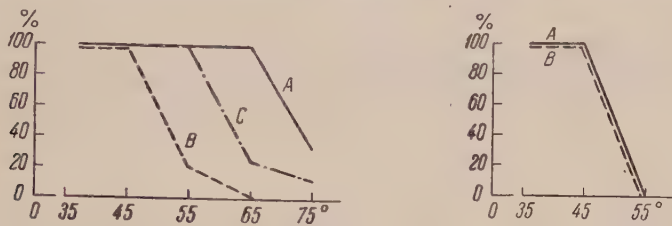


Рис. 1. Кривые изменения концентрации протромбокиназы в зависимости от температуры и времени нагревания: А — протромбокиназа из головного мозга крысы, прогретая в течение 10 мин.; В — из кровяных пластинок крысы, прогретая в течение 10 мин.; С — из головного мозга крысы, прогретая в течение 15 мин.

Рис. 2. Кривые изменения концентрации тромбокиназы в зависимости от температуры нагревания в течение 10 мин. А — из головного мозга крысы; В — из кровяных пластинок крысы

из мозга крысы прогревалась при различных температурах в течение 5 мин. В этих условиях протромбокиназа полностью сохраняла свою способность активироваться тромботропином при нагревании до 55°, а после нагрева при 65° выход тромбокиназы снижался на 75%. Повышение температуры до 75° снижало выход тромбокиназы на 87%. Следовательно, несмотря на более длительный срок температурного воздействия на экстрактевой протромбокиназы, она показала более высокую устойчивость, протромбокиназа кровяных пластинок (рис. 1, кривая В).

Тромбокиназа. Тромбокиназа получалась путем активации факторов протромбокиназы как тканевой, так и кровяных пластинок измененным тромботропином (¹). Полученная тромбокиназа немедленно пускалась в эксперимент. Как видно из рис. 2, построенного по средним данным 15 опытов, нагревание в течение 10 мин. тромбокиназы, полученной из головного мозга крысы, приводит к ее полной инактивации при температуре 55°. Однако она сохраняет свою активность полностью при нагревании до 45°. Следовательно, термостабильность тканевой тромбокиназы значительно ниже, чем термостабильность соответствующей протромбокиназы.

В тех же условиях тромбокиназа кровяных пластинок крысы (рис. 2, кривая В, среднее из 11 опытов) оказалась также несколько более термолабильной, чем соответствующая протромбокиназа (см. рис. 1, кривая В). Однако эта разница между протромбокиназой и тромбокиназой кровяных пластинок значительно менее выражена, чем обнаруженное нами различие в термостабильности у тканевой протромбокиназы и тромбокиназы.

Как было упомянуто выше, тромбокиназа возникает из соответствующей протромбокиназы при взаимодействии последней с тромботропином. Этот процесс активации осуществляется обычно при 37°. Представлял интерес

вопрос о значении температурного фактора для процесса активации и влиянии его на выход тромбокиназы.

Активация протромбокиназы мозга крысы тромботропином при температуре от 20 до 45° (рис. 3, кривая А, среднее из 18 опытов).

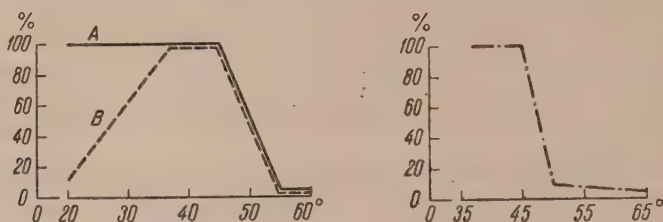


Рис. 3. Кривые изменения выхода тромбокиназы в зависимости от температуры при активации протромбокиназы тромботропином. А — из головного мозга крысы; В — из кровяных пластинок крысы

Рис. 4. Изменение активности плазменного тромботропина крысы в зависимости от температуры нагревания

нейшее повышение температуры до 55° приводит к полной потере тромбокиназой активности. В случае же активации протромбокиназы кровяных пластинок крысы процесс активации значительно задерживается при 50° и достигает максимума в интервале между 37 и 45°. Дальнейшее повышение температуры до 55° приводит к полной потере тромбокиназной активности (рис. 3, кривая В, среднее из 19 опытов).

Следовательно, верхний температурный предел для выхода тканевой тромбокиназы и тромбокиназы кровяных пластинок один и тот же, но обнаруживается существенная разница в способности реактивироваться. Тромбокиназа тканевая и тромбокиназа кровяных пластинок теряют свою активность при 10-минутном нагревании при 55°. Однако при данной температуре потерявшая активность тканевая тромбокиназа вновь приобретает свойства протромбокиназы. Потерявшая активность тромбокиназа мозга вновь ее приобретает после реактивации тромботропином при 20°. Эта способность к реактивации постепенно уменьшается при повышении температуры, действующей на тромбокиназу.

Потерявшая активность при нагревании тромбокиназа кровяных пластинок практически не реактивируется, что свидетельствует о кардинальных необратимых изменениях в ее структуре, в отличие от тканевой тромбокиназы.

3. Тромботропин. Термостабильность тромботропина изучалась⁽⁸⁾. Мы изучили ее при несколько ином режиме, путем нагревания плазменного тромботропина⁽¹⁾ в водяной бане. В течение 15 мин. после нагревания тромботропин использовался для активации протромбокиназы из головного мозга крысы. По степени активации делалось заключение об изменении активности тромботропина. На рис. 4 представлены средние данные по 10 пробам, свидетельствующие, что тромботропин является термолабильным компонентом плазмы, выдерживающим нагревание в течение 15 мин. Дальнейшее повышение температуры ведет к быстрой его инаktivации. При 50° через 15 мин. нагревания остается не более 10% от первоначальной активности тромботропина. Из этого следует, что при активации протромбокиназы тромботропином при температуре выше 45° нарушение активности тромбокиназы можно объяснить не только распадом образовавшейся тромбокиназы, но и недостатком тромботропина, теряющего свои свойства при температуре выше 45°.

Подводя итог перечисленным экспериментам, следует отметить, что настоящее исследование подтверждает ранее приведенные доказательства

ользу наличия в организме тканевой и кровяной протромбокиназы, пре-
щающейся в тромбокиназу при контакте с плазменным тромботропином.
становлено, что протромбокиназа более термоустойчива, чем термола-
бильная тромбокиназа. Протромбокиназа кровяных пластинок более термо-
устойчива, чем протромбокиназа из ткани головного мозга. Инактивирован-
ная при нагревании до 55° в течение 10 мин. тканевая тромбокиназа может
быть реактивирована тромботропином, в отличие от инактивированной в тех
условиях тромбокиназы кровяных пластинок.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Кудряшов, ДАН, **60**, 1469 (1948). ² П. Д. Улитина, Б. А. Куд-
ряшов, ДАН, **77**, 673 (1951). ³ Б. А. Кудряшов, П. Д. Улитина, ДАН,
563 (1952). ⁴ Б. А. Кудряшов, Л. И. Муравьева, П. Д. Улитина, ДАН,
711 (1953). ⁵ Б. А. Кудряшов, Т. М. Калишевская, ДАН, **94**, 1029
(1954). ⁶ Б. А. Кудряшов, П. Д. Улитина, ДАН, **98**, 815 (1954).
⁷ П. Д. Улитина, Б. А. Кудряшов, ДАН, **63**, 465 (1948). ⁸ Г. В. Андре-
ко, ДАН, **94**, 1133 (1954).

С. И. ЛЕБЕДЕВ и И. А. ЯРЦЕВА

О ПОЛИСАХАРИДАХ КРАСНОЙ МОРСКОЙ ВОДОРΟΣЛИ *PHYLLOPHORA NERVOSA*

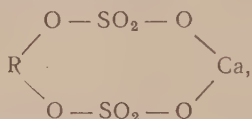
(Представлено академиком А. Л. Курсановым 6 II 1956)

Phyllophora nervosa, произрастающая в Черном море, принадлежит к семейству Gigartinaceae. Растет в виде кустиков с дихотомически ветвящимся таломом длиной 7—25 см. Ленты таломов имеют утолщение в средней части, тонкие гофрированные края. Водоросль имеет темнокрасную окраску, а на более старые части — бурую.

Ph. nervosa относится к многолетним водорослям, но точно длительность ее жизни не определена. Размножается она преимущественно вегетативно частями таломов, очень редко наблюдается половое размножение. *Ph. nervosa* обитает на глубине 25—50 м, хотя иногда встречается и на более мелких местах.

Как показали наши исследования, филлофора содержит полисахариды — агароид и крахмал (так называемый багрянковый крахмал). По данным И. В. Кизеветтера⁽²⁾, слоевище филлофоры содержит полисахарид альгину (клетчатку) — вещество клеточных стенок водоросли.

И. В. Кизеветтер⁽²⁾ считает, что главное отличие агар-агара от агароида состоит в том, что в основе структуры агар-агара лежит железо, представляющая кальциевую соль эфира серной кислоты и углевода



тогда как для агароида характерно присутствие натриевой соли эфира серной кислоты и галактана.

По химической природе агароид близок к агар-агару⁽³⁾. Химический состав водоросли, так же как и агароида, до настоящего времени изучен недостаточно. Совершенно нет данных об исследовании крахмала филлофоры.

С целью изучения физико-химических свойств и биохимических особенностей полисахаридов филлофоры мы провели экспериментальные исследования агароида и крахмала филлофоры.

Студень концентрации 2,5%, полученный из заводского агароида, подвергался гидролизу 0,07% соляной кислотой на кипящей водяной бане в течение 10 мин. Для обнаружения продуктов распада молекулы агароида, нейтрализованный гидролизат обрабатывался реактивом Фелинга. Сравнительный гидролиз агароида, сахарозы и мальтозы свидетельствует о распаде молекулы агароида до углеводов типа мальтозы.

В дальнейшем мы провели изучение свойств агароида в зависимости от длительности горячей экстракции его из водоросли.

Методика исследования. Воздушно-сухая водоросль, добытая осенью 1954 г., тщательно промывалась, из нее брались навески по 150 г, которые замачивались водопроводной водой в течение 2 час. Затем

робы подвергались горячей экстракции. По окончании срока экстракции полученный студень отфильтровывался через марлю и вату, взвешивался, в нем определялось количество сухих веществ по рефрактометру (табл. 1). Произведение процента сухих веществ по рефрактометру на количество экстракта давало количество агароида. Серия «дополнительная экстракция» во всех случаях проводилась в течение 4 час. В полученных экстрактах определялась крепость студня по стандартной методике при помощи прибора Валента, принятой в агаровой промышленности.

Целью этих исследований было установить выход агароида, извлекаемого из водоросли при различных сроках экстракции, изменение крепости студня и изменение устойчивости его по отношению к соляной кислоте. В табл. 1А приводятся результаты опытов.

Таблица 1

Изменение свойств агароида в зависимости от длительности горячей экстракции

Варианты опыта	Длительн. экстракция в час	Основная экстракция				Дополнительная экстракция			
		крепость студня в г	гидролиза студня *, мг сах.	выход сырого агароида в %		крепость студня в г	гидролиз студня *, мг сах.	выход сырого агароида в %	
				на сыр. вес	на абс. сухой вес			на сыр. вес	на абс. сухой вес
А. Осенняя водоросль									
1	4	431	16,5	13,9	42,9	509	14,2	6,0	18,5
2	8	415	23,0	18,7	57,7	376	10,6	3,5	10,8
3	12	246	31,3	15,5	47,8	224	8,3	4,1	12,7
4	16	254	34,2	16,6	51,2	<135	6,3	3,8	11,7
Б. Весенняя водоросль									
1	4	202	28,7	11,6	42,2	325	9,2	3,4	12,4
2	8	260	47,7	12,1	43,8	239	27,2	3,5	12,7
3	12	199	62,6	11,5	41,8	<103	17,6	—	—
4	16	200	63,6	13,5	49,1	<103	16,5	4,3	15,6

* Гидролиз осенней водоросли проводился 0,07% HCl, весенней — 0,14% HCl.

Как видно из табл. 1А, агароид неоднороден по своим физико-химическим свойствам при различной длительности экстракции. Крепость студня закономерно уменьшается с увеличением длительности экстракции как при первой (основной), так и при дополнительных экстрактах, самая высокая крепость студня наблюдалась при экстракциях 4 и 8 час. При больших сроках экстракции крепость студня уменьшалась в 2 и более раз. Наряду с этим количество сахара, полученного в результате гидролиза студня 0,07% HCl в течение 10 мин. на кипящей водяной бане, при первой экстракции закономерно увеличивается. При дополнительной экстракции, наоборот, количество сахара уменьшалось. При этом гидролиз студня, полученного от дополнительной экстракции, всегда давал значительно меньшее количество сахаров, за исключением первого варианта (основная экстракция 4 часа).

Данные, приведенные в табл. 1А, свидетельствуют о том, что устойчивость молекулы агароида по отношению к кислоте при длительной горячей экстракции (12—24 часа) уменьшалась. Доказательством этого может служить тот факт, что при повторной экстракции первого варианта при значительном уменьшении выхода агароида крепость студня не уменьшается, а количество сахара после гидролиза приближается к количеству его при основной экстракции. Значительное уменьшение сахара после гидролиза при дополнительной экстракции в остальных вариантах объясняется незна-

чительным количеством агароида, оставшегося в клетках слоевища, который был извлечен при основной экстракции. Содержание «сырого» агароида в зависимости от длительности экстракции колебалось от 42 до 57,7% при основной экстракции и от 10,8 до 18,5% при дополнительной экстракции (на абсолютный сухой вес). Общее содержание агароида в водоросли колеблется от 61,4 до 68,5% (на абсолютно сухой вес).

Физико-химические свойства агароида, экстрагированного из водоросли, добытой в весенний период (апрель), резко отличаются от свойств агароида из водоросли осеннего сбора (табл. 1Б).

Крепость студня агароида, полученного из весенней водоросли, была в 2 раза меньше, а устойчивость его к кислоте значительно больше. Гидролиз под действием 0,07% HCl не проходил (студень не разжижался, сахара отсутствовали). При повышении концентрации кислоты в 2 раза (0,14%) наблюдался гидролиз агароида. Содержание агароида в весенней водоросли приближается к количеству его в водоросли осенней (54,6—64,7%).

К р а х м а л. Водоросль содержит большое количество крахмала, который находится преимущественно в утолщенной срединной части слоевища. Прозрачные крупные клетки этой части слоевища сплошь заполнены мелкими круглыми зернами крахмала диаметром 4—5 μ (как известно, размер крахмального зерна пшеницы, которая также имеет круглые зерна, равен 30—35 μ).

Таблица 2

Сравнительное содержание сырого агароида в водоросли в осенний и весенний периоды

Варианты опыта	Длительн. экстракции в час	Содержание сырого агароида			
		Осенняя водоросль		Весенняя водоросль	
		в % на сыр. вес	в % на абс. сух. вес	в % на сыр. вес	в % на абс. сух. вес
1	4	13,9	42,9	11,6	42,2
2	8	18,7	57,7	12,1	43,8
3	12	15,5	47,8	11,5	41,8
4	16	16,6	51,2	13,5	49,1

Обработка срезов водоросли раствором иода в иодистом кали дает резкое синее окрашивание. При горячей экстракции агароида из слоевища водоросли с крахмалом крахмальные зерна набухают и клейстеризуются внутри клеток, при этом иодная реакция на крахмал остается положительной. В экстрактах (после 8 час.) уже начинает обнаруживаться присутствие продуктов превращения крахмала. Обработка экстрактов иодом показывает, что количество этих продуктов постепенно нарастает, причем получается окраска, характерная для эритродекстринов. Большое количество крахмала в водоросли дало основание предположить присутствие в клетках ее амилазы. Гидролиз картофельного крахмала холодной вытяжкой из водоросли осуществляется достаточно интенсивно. Интересно отметить, что выявленная нами амилаза водоросли не оказывает гидролитического воздействия на агароид.

Микрохимические исследования водоросли показали, что по своим физико-химическим свойствам крахмал ее близок к крахмалу наземных растений. Однако следует указать на его чрезвычайную лабильность. Выделенный из клеток крахмал при температуре 16—18° быстро разрушается. Воздействие слабыми кислотами также приводит к его гидролизу. Выделение крахмала из водоросли в неизменном виде очень затруднительно и возможно лишь при температуре не выше + 5°.

При исследовании слоевища водоросли, добытой весной, было установлено, что клетки ее почти совершенно не содержат крахмала. Водоросль осеннего сбора, хранившаяся в лаборатории в охлажденном затененном месте, к концу зимы также почти не содержала крахмала.

Таким образом, можно утверждать, что крахмал в водоросли является запасным углеводом, который в зимний период расходуется на процессы жизнедеятельности. Что же касается агароида, то он, очевидно, является

ществом конституционным, так как он не потребляется в зимнее, неблагоприятное для вегетации время (см. табл. 2).

Выяснение взаимосвязей между основными полисахаридами водоросли — парой и крахмалом — представляет теоретический и практический интерес при исследовании процесса фотосинтеза и его продуктов.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступило
9 V 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. А. Зернов, Ежегодн. Зоол. музея имп. Акад. наук, **14**, № 3—4 (1909).
И. В. Кизеветтер, Вестн. Дальневост. фил. АН СССР, № 31 (4), 49 (1938).
В. Л. Кретович, Основы биохимии растений, М., 1952. ⁴ Н. Морозова-
одяницкая, Донная растительность Черного моря и ее промысловое значение.
зд. АН СССР, М.—Л., 1936.

Н. С. ПАНТЕЛЕЕВА и Б. П. УШАКОВ

СРАВНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИНАКТИВАЦИИ
АДЕНОЗИНТРИФОСФАТАЗЫ МЫШЦ ТИПИЧНОГО И КАВКАЗСКОГО
ПОДВИДОВ СЕРОЙ ЖАБЫ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 28 I 1956)

Теплоустойчивость мускулатуры систематически близких видов пойкилотермных животных (земноводных, ракообразных, моллюсков и червей) различна и находится в соответствии с температурными условиями обитания вида (¹, ²). Как показали специальные исследования, это различие объясняется неодинаковой теплоустойчивостью мышечных белков (³, ⁴). С другой стороны, было выяснено, что теплоустойчивость мускулатуры всех представителей, принадлежащих к одному виду, относительно постоянна и практически не зависит от условий обитания данного организма. Так например мускулатура представителей двух подвидов серой жабы: типичного подвида *Bufo bufo bufo* L. из окрестностей Ленинграда и кавказского подвида *Bufo verrucosissima* Pall. из района Сухуми обладает одинаковой чувствительностью к высокой температуре (¹). Поскольку тепловое окопление мускулатуры наступает в результате тепловой денатурации мышечных белков (⁵⁻⁷), естественно думать, что видовое постоянство теплоустойчивости мускулатуры объясняется видовой специфичностью белков мышечной ткани.

Задачей настоящей работы было сравнение температуры инактивации аденозинтрифосфатазы мышц типичного и кавказского подвидов серой жабы (*Bufo bufo* L.). При этом мы исходили из соображения, что если причина видового постоянства теплоустойчивости мускулатуры заключается в видовом постоянстве теплоустойчивости мышечных белков, то аденозинтрифосфатаза мышечной ткани обоих подвидов серой жабы должна обладать одинаковой чувствительностью к повышенной температуре.

Экземпляры типичного подвида для нашего исследования были пойманы в районе Старого Петергофа под Ленинградом, а кавказского — в районе дер. Гульрипши Сухумского района ГрузССР.

Изучалась теплоустойчивость АТФ-азы икроножных мышц животных. При этом одна из первых мышц (опытная) нагревалась, а другая (контрольная) сохранялась при комнатной температуре 19—21°. Для теплового воздействия опытная мышца опускалась на 10 мин. в нагретый раствор Ригера, температура которого поддерживалась с точностью $\pm 0,2^\circ$. После этого обе мышцы (контрольная и опытная) взвешивались и одновременно замораживались на льду. Гомогенат приготавливался растиранием мышц с песком в охлажденной ступке с небольшим количеством воды. Определение АТФ-азной активности проводилось так же, как это описано в работах (⁸, ⁹).

Активность АТФ-азы вычислялась по количеству неорганического фосфора, образовавшегося в результате ферментативного распада АТФ, и, соответственно, рассчитывалась в микрограммах фосфора на 1 мг мышцы.

В табл. 1 А собраны результаты 37 опытов, поставленных с мускулатурой типичного подвида серой жабы. В левой части таблицы дано сравнение активности фермента двух парных мышц, содержащихся при одинаковой температуре 20°. Во всех 5 опытах этой серии различие в активности АТФ-азы гомогенатов симметричных икроножных мышц не превышает 12%, а среднее

№№ опытов	20°	20°	Разность в %	38°	Разность в %	20°	40°	Разность в %	20°	41°	Разность в %	20°	42°	Разность в %	20°	46—48°	Разность в %
А. Типичный подвид																	
1	5,7	5,1	-10,5	5,1	5,1	7,7	7,0	-9,0	10,8	8,9	-17,6	7,7	6,4	-16,9	8,3	2,6	-69,7
2	7,0	6,4	-8,6	3,2	4,8	7,0	7,7	+10,0	12,1	8,2	-32,1	9,6	3,2	-66,7	6,4	-0,6	-109,0
3	5,1	5,7	+11,8	7,0	7,0	8,9	8,9	0,0	4,9	1,0	-47,4	10,8	7,6	-29,6	10,8	-0,6	-105,5
4	6,4	6,4	0,0	6,4	5,4	7,6	7,6	-7,4	8,2	7,6	-7,4	5,8	1,5	-39,7	8,9	1,3	-85,4
5	7,6	7,0	-7,9	8,3	7,6	13,8	10,8	-21,7	8,9	5,7	-38,2	5,1	1,8	-25,5	5,7	1,9	-66,7
6						15,3	13,3	-13,7	13,0	10,2	-21,6				7,0	1,9	-63,7
7						8,2	8,2	0,0	10,8	9,5	-12,0						
8									8,9	5,7	-36,0						
9									7,6	7,6	0,0						
Средн. арифм. отклонение	-3,0%±4,1%	+5,0%±11,6%				-6,0%±3,8%			-23,6%±5,4%			-35,7%±8,5%			-83,2%±8,2%		
Б. Кавказский подвид																	
1	7,6	7,6	0,0	7,6	7,6	7,6	8,9	+17,1	6,3	5,1	-18,1	7,6	5,7	-25,0	5,1	1,9	-62,7
2	9,5	10,8	+13,8	8,9	8,2	8,9	7,6	-14,6	12,7	8,2	-39,5	10,8	7,6	-29,6	6,4	0,6	-91,0
3	10,1	5,1	-49,5	7,6	5,0	7,6	7,6	0,0	7,6	7,6	0,0	6,4	3,2	-50,0	5,1	0,6	-88,3
4	6,3	8,2	+30,2	6,0	5,1	8,9	7,6	-14,6	10,2	8,5	-16,7	7,0	3,2	-54,3	5,7	0	-100,0
5	9,5	8,2	-13,7	2,6	2,6	5,8	6,4	+10,3	13,0	10,8	-16,9						
6						4,5	6,4	42,2	7,6	3,5	-54,0						
7									4,5	4,1	-8,9						
8						10,2			10,2	8,9	-12,7						
Средн. арифм. отклонение	-3,8%±11,2%	-11,4%±6,3%		+6,7%±9,0%		-20,8%±6,0%			-39,7%±7,3%			-85,5%±8,0%					

арифметическое отклонение равно $-3,0\%$ при квадратичной ошибке $\pm 4,1\%$. 10-минутное нагревание мышц при 38 и 40° хотя и вызывает изменение активности в отдельных опытах, но средние величины отклонений не являются статистически достоверными ($+5,0\% \pm 11,6\%$ при 38° и $-6,0\% \pm 3,8\%$ при 40°). Учитывая, что примененная нами методика исследования дает иногда выпадающие из ряда величины⁽³⁾, мы не считаем возможным приписывать серьезное значение изменению активности в отдельных опытах и считаем достоверными только статистически оправданные средние значения. Увеличение температуры до 41° вызвало уменьшение ферментативной активности в 8 из 9 поставленных опытов. Среднее понижение активности в этом случае было $23,6\%$ при квадратичной ошибке $\pm 5,4\%$. Дальнейшее повышение температуры приводило к прогрессивному снижению активности фермента. Так, нагревание мышц при 42° вызвало среднее снижение деятельности АТФ-азы на $35,7\% \pm 8,5\%$, а при $46-48^\circ$ уже на $83,2\% \pm 8,2\%$.

Ориентировочные опыты, поставленные с более высокими температурами дают основание предполагать, что полная потеря АТФ-азной активности мускулатуры типичного подвида серой жабы наблюдается при температуре несколько выше 60° . Полученные данные позволяют установить, что тепловая инактивация АТФ-азы мускулатуры типичного подвида серой жабы начинается в интервале температур между 40 и 41° .

Для установления температуры инактивации мышечной ткани кавказского подвида серой жабы было поставлено 32 опыта, результаты которых сведены в табл. 1 Б. Как и в опытах с гомогенатами, приготовленными из мускулатуры типичного подвида жаб, нагревание мышц кавказского подвида при 38 и 40° практически не меняет деятельности их ферментов. Различие между отдельными опытами колеблется в обе стороны, однако средние отклонения, как и в контрольных опытах, лежат в пределах ошибки метода.

Инактивация АТФ-азы мышц кавказского подвида, так же как и инактивация фермента типичного подвида начинается с температуры 41° . Наблюдаемая при этом степень снижения активности АТФ-азы в обоих случаях практически одинакова (для фермента типичного подвида она оказалась равной $20,8\%$ при квадратичной ошибке $\pm 6,0\%$). Очень близкие средние величины для инактивации ферментов у обоих объектов были получены и при более высоких температурах 42 и $46-48^\circ$.

Все эти данные показывают, что содержащаяся в мышцах типичной и кавказского подвида серой жабы АТФ-аза обладает одинаковой тепловой устойчивостью и инактивация ее начинается при одной и той же температуре $40-41^\circ$.

Сопоставление температуры, при которой вызывается полная потеря работоспособности мышц при 10-минутном тепловом воздействии⁽⁴⁾, с температурой, при которой наблюдается инактивация АТФ-азы, показывает, что оба процесса происходят у обоих подвида жаб в одном и том же интервале температур, а именно, $40-41^\circ$. Эти данные, во-первых, являются новым подтверждением денатурационной теории теплового окоченения мускулатуры, во-вторых, показывают, что обнаруженное ранее видовое постоянство тепловой устойчивости мышц пойкилотермных животных действительно объясняется видовым постоянством теплоустойчивости мышечных белков.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова и

Зоологический институт Академии наук СССР

Поступило
22 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. П. Ушаков, Зоол. журн., **35**, 578 (1955). ² Б. П. Ушаков, Исследования теплоустойчивости мускулатуры пойкилотермных животных в связи с условиями существования вида, Автореферат диссертации, ЛГУ, 1955. ³ А. И. Комкова, Б. П. Ушаков, ДАН, **102**, 1185 (1955). ⁴ Б. П. Ушаков, Журн. общ. биол., **17**, № 1 (1956). ⁵ А. E. Mirsky, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **37**, 157 (1937). ⁶ В. П. Буткович, Вестн. ЛГУ, № 1, 124 (1948). ⁷ Б. П. Ушаков, С. В. Гастева, ДАН, **8**, 1071 (1953). ⁸ П. М. Зубенко, А. Д. Рева, Е. Т. Плахотишина, ДАН Биохимия, **15**, 79 (1950).

В. С. ВЫШЕМИРСКИЙ и И. П. ВАРЛАМОВ

О ФАЗАХ ЧЕТВЕРТИЧНОГО ОЛЕДЕНЕНИЯ В ЗАПАДНОМ ВЕРХОЯНЬЕ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 23 I 1956)

Следы четвертичного оледенения в виде моренных отложений и ледниковых форм рельефа в Западном Верхоянье известны давно. Однако взаимоотношения ледниковых отложений с террасами Лены и Алдана не были прослежены. Поэтому возраст фаз оледенения не определялся, а число их устанавливалось весьма нетвердо. А. А. Григорьев⁽¹⁾, выделив две цепи конечно-моренных гряд к югу от гор и две ледниковые террасы в пределах хребта, доказывает двухфазность оледенения. Однако в дополнении к той же работе, исходя из наличия трех ступеней в рельефе вне области ледниковых отложений (в бассейне р. Вилюя), он пришел к выводу о трехфазности оледенения. Д. М. Колосов⁽³⁾ подтвердил этот вывод, выделив три цепи конечно-моренных гряд. Но позднее⁽²⁾, подтверждая множественность фаз оледенения в Западном Верхоянье, он отказался от определения числа фаз ввиду недостатка данных.

Новые данные, собранные авторами статьи при полевых геолого-геоморфологических исследованиях за последние 5 лет, свидетельствуют о двухфазности оледенения Западного Верхоянья. Моренные отложения первой фазы прослеживаются как в пределах хребта, так и на прилегающей к нему с юго-запада равнине. В горах и предгорьях они отмечаются только в цоколях III надпойменных террас правых притоков Лены и Алдана, причем эти террасы, судя по высотам, морфологии и характеру аллювиальных отложений, одновозрастны с одноименными террасами Лены и Алдана высотой 35—50 м.

На равнине моренные отложения развиты вплоть до долин Лены и Алдана, образуя вдоль хребта почти сплошную полосу шириной от 30—40 до 70—80 км, и частично перекрывают IV надпойменную террасу (высотой 90—100 м) Лены, лишь местами доходя до ее уступа. К западу от моренного покрова поверхность IV террасы переработана ледниковыми водами — прорезана ложбинами стока с цепочками озер, а аллювиальные отложения ее с поверхности перебиты и содержат крупные валуны. На левобережной части IV террасы и на других террасах обоих склонов нет ни каналов, ни крупных валунов.

Эти взаимоотношения, особенно ясно выраженные на правобережье Лены ниже устья Вилюя, свидетельствуют о том, что первая фаза оледенения ограничена по времени IV и III террасами Лены и Алдана.

На юго-западном крае моренной равнины имеется цепь конечно-моренных гряд. Однако местами цепи сравнительно высоких гряд отмечаются и во внутренней части этой равнины. Так, Д. М. Колосов⁽³⁾, отметив две цепи гряд в равнинной части правобережья р. Тумары принял их за образования двух фаз. Судя по нашим материалам, эти цепи моренных гряд образовались в одну фазу и свидетельствуют, повидимому, лишь о стадиях отступления ледника.

Во-первых, если бы на равнине проявились две фазы оледенения, раз-

деленные межледниковой эпохой, здесь имелись бы две толщи ледниковых отложений, разделенные озерно-аллювиальными. Однако наблюдается только одна, совершенно не стратифицированная моренная толща. Во-вторых, моренная равнина понижается в сторону Лены и Алдана весьма плавно, без перегибов. В-третьих, образование моренной толщи, развитой на равнине и в цоколях III надпойменных террас в горной области, приурочено к узкому интервалу геологического времени. В-четвертых, внутри моренной равнины цепи сравнительно высоких гряд наблюдаются лишь на отдельных участках и в разных количествах, а относительная высота их значительно меньше, чем у конечно-моренной гряды на юго-западном крае моренной равнины.

Вполне очевидно также, что моренные отложения, развитые на равнине и в цоколях III террас горной области, одновозрастны. И те и другие образовались перед формированием III террасы. Кроме того, одни по простиранию совершенно незаметно переходят в другие, что прослежено авторами по многим долинам.

Конечно-моренная гряда второго оледенения в Западном Верхоянском прослеживается в пределах юго-западного склона хребта, а несколько севернее — в предгорьях. Эта морена встречается на небольших по площади участках, по ломам торговых долин. В ряде мест отчетливо выражено наложение моренных отложений второй фазы на III надпойменную террасу правых притоков Лены и Алдана, тогда как на более низких террасах никаких следов ледниковой деятельности никем не наблюдалось. Поэтому вторую фазу оледенения следует по возрасту считать промежуточной между III и II террасами.

Выделив две конечные морены к югу от хребта, Д. М. Колосов в ранней работе⁽³⁾ конечно-моренную гряду на р. Тумаре в 15—20 км к северу от края хребта относил к третьей фазе оледенения. По нашим наблюдениям эта морена перекрывает III надпойменную террасу р. Тумары и относится ко второй фазе, а на равнине проявилась только одна, первая, фаза.

Что же касается ступеней в рельефе равнинной территории вне области развития ледниковых отложений, по которым А. А. Григорьев судил о трехфазности оледенения, то они в основном дочетвертичные (доказано палеонтологически), совершенно не связанные с фазами оледенения.

Ледниковые отложения обеих фаз палеонтологически не охарактеризованы, но возраст их устанавливается более или менее определенно по взаимоотношениям с террасами Лены и Алдана. В отложениях III надпойменной террасы В. П. Чернышковым наряду с другой фауной найден *Bison prisca aff. longicornis* W. Grom., характерный, по мнению В. П. Громова, определявшего эту фауну, для второй половины среднего плейстоцена. IV надпойменная терраса прислоняется к верхнеплиоценовым отложениям и местами содержит их в цоколе.

По этим данным образование IV террасы относится к нижнему плейстоцену, а III — ко второй половине среднего. Отсюда возраст первой фазы оледенения определяется как Q_1^2 — Q_2^1 .

II и I надпойменные террасы безусловно верхнеплейстоценовые (соответственно, Q_3^1 и Q_3^2). Следовательно, вторая фаза оледенения имела место раньше Q_2^2 и не позднее Q_3^1 .

Поступило
3 IX 1955.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Григорьев, Матер. ком. по изуч. БАССР, 1926. ² Д. М. Колосов, Тр. Горно-геол. упр. Главсевморпути, в. 30 (1947). ³ Н. П. Херасков, Д. М. Колосов, Тр. ВИМС, в. 116 (1938).

Б. И. ГОРОШНИКОВ

**ОБ ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ В ГАЛЬКАХ
КОНГЛОМЕРАТОВ НИЖНЕЙ СВИТЫ КРИВОРОЖСКОЙ
МЕТАМОРФИЧЕСКОЙ СЕРИИ**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 9 XII 1955)

Вопрос о возрасте гранитов, контактирующих с Криворожской метаморфической серией, до настоящего времени не является окончательно решенным. Известно, что большинство исследователей считает наиболее древними гранитами района Кривого Рога плагиоклазовые граниты саксаганского типа. По мнению Я. Н. Белевцева⁽¹⁾, Ю. Ир. Половинкиной^(5, 6) др., породы аркозового горизонта нижней свиты Криворожской метаморфической серии трансгрессивно залегают на этих гранитах.

В противоположность такому представлению Н. П. Семененко еще в 40 г. высказал предположение, основанное на структурном изучении гранитов и пород Криворожской серии, о возможном послекриворожском возрасте саксаганских плагиогранитов⁽⁷⁾. В настоящее время послекриворожский возраст этих гранитов доказывает в своих работах А. П. Никольский^(3, 4).

Среди исследователей Кривого Рога нет также единого мнения и о возрасте серых микроклино-плагиоклазовых гранитов житомирско-кировоградского комплекса, контактирующих с Криворожской метаморфической серией с запада. Наличие в этих гранитах ксенолитов железистых кварцитов и сланцев, подобных криворожским, и общность структурных линий с породами метаморфической серии позволили Н. П. Семененко сделать вывод о послекриворожском их возрасте^(7, 8). Однако Ю. Ир. Половинкина считает микроклино-плагиоклазовые граниты, развитые западнее Кривого Рога, так же как и саксаганские плагиограниты, докриворожскими и объединяет их в один кировоградский комплекс⁽⁵⁾. Что касается микроклиновых гранитов днепровско-токовского типа, то мнение всех исследователей сходится на более молодом их возрасте по отношению к породам Криворожской серии.

В 1953 г. среди пород верхней свиты Криворожской серии в конгломератах были обнаружены гальки микроклино-плагиоклазового и плагиоклазового гранитов. Я. Н. Белевцев, Р. И. Сироштан и С. А. Скуридин⁽²⁾, описывая граниты в этих гальках, пришли к выводу о минерало-химическом родстве одних гранитов в гальках с микроклино-плагиоклазовыми гранитами житомирско-кировоградского типа, а других — с плагиоклазовыми гранитами саксаганского типа. На основании этого сходства авторы статьи сделали заключение о возможном внедрении микроклино-плагиоклазовых гранитов житомирско-кировоградского комплекса до отложения пород верхней свиты.

В течение 1954—1955 гг. рядом скважин, пробуренных в антиклинальной структуре южной части саксаганской полосы, вскрыты конгломераты, залегающие среди пород аркозового горизонта нижней свиты Криворожской метаморфической серии. Среди галек этих конгломератов встречены гальки гранитов, изучение которых позволяет более определенно решать вопросы

о возрастных взаимоотношениях изверженных горных пород, контактирующих с породами метаморфической серии. Слои конгломератов среди пород аркозового горизонта в антиклинальной структуре саксаганской группы встречены в районах рудников им. Дзержинского и им. Ильича у замыкания антиклинальной структуры скважинами № 4595, 4446, 5045 и др. Конгломераты переслаиваются с кварцевыми и аркозовыми песчаниками, образуя пачки мощностью от 10 до 100 м.

В целом конгломераты представляют собой плотную породу пятнистой окраски с неровной поверхностью раскола, содержащую выделения пирита и прожилки кварца. Пирит часто наблюдается в виде тонких пластин



Рис. 1. Галька плагиоклазового гранита. Керна

вокруг галек конгломератов. Гальки представляют собой филлитовидными сланцами, жильным кварцем, кварцевым песчаником и кварцевым песчаником. Значительно реже встречаются гальки песчаного магнетито-карбонатного роговика и гальки гранита.

Скважиной № 5045 встречены конгломераты, в которых гальки гранита хорошо окатаны, имеют несколько сплюснутую форму и различные размеры от 2—3 см до крупных булыжников диаметром более 10 см (см. рис. 1). Цементирующий галек является кварцевым и полевошпатовым песчаником.

В состав которого входят также биотит, хлорит, карбонаты и глинистое вещество. Среди полевых шпатов кlastической части песчаника цементирующего гальки, преобладают кислые плагиоклазы с №№ 10—12.

Макроскопически среди гранитов в гальках выделяются три разновидности:

1. Среднезернистый гранит с размерами зерен до 2—3 мм светлосерой окраски, иногда с зеленоватым оттенком, состоящий из кварца, полевошпата и чешуек биотита.

2. Мелкозернистый темносерый гранит, состоящий из кварца, полевошпата и слюды, трудно различимых невооруженным глазом.

3. Мелко- и среднезернистая разновидность гранита без темноцветных компонентов, состоящая преимущественно из полевого шпата и небольшого количества кварца и светлых слюд.

Под микроскопом различаются граниты двух типов — микроклиноплагиоклазового и плагиоклазового состава.

Гальки микроклино-плагиоклазового гранита состоят из плагиоклаза (34,40%)*, микроклина (12,68%), кварца (38,20%), биотита и небольшого количества циркона и апатита, а также мусковита, серицита, кальцита и другого минерала (табл. 1 и 2, анализ № 1). Плагиоклаз представлен таблитчатыми зернами размером от 0,3 до 2,7 мм, в сильной степени разрушенными. Плагиоклаз замещается серицитом и глинистым веществом, равномерно распространяющимся по всему зерну или по трещинам спайности. Плагиоклаз соответствует олигоклазу (№ 25). Микроклин крупнозернистый с

* Процентное содержание минералов в породах и номера плагиоклазов приведены по данным пересчета химических анализов на минералогический состав.

только четкой решетчатой структурой, разрушен значительно слабее, чем плагиоклаз. Серицитизация зерен микроклина развивается преимущественно по краям зерна или трещинам спайности, а центральная часть зерна остается

Таблица 1

Химические анализы гранитов (в процентах)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	67,96	71,56	71,46	69,96	72,74	70,75	70,82	71,20	69,40	68,30	69,29	69,92
TiO ₂	0,18	0,18	0,10	0,23	0,11	0,81	0,25	0,35	0,36	0,31	0,34	0,17
Al ₂ O ₃	13,58	13,45	15,66	14,73	14,87	14,60	14,86	15,81	16,12	18,48	16,06	15,01
Fe ₂ O ₃	1,23	2,21	0,11	1,08	0,11	0,36	1,41	1,18	1,02	1,63	0,06	1,64
FeO	3,22	3,44	1,72	2,29	1,72	1,43	1,63	1,40	2,74	2,43	3,19	2,01
MnO	0,11	0,12	0,07	сл.	сл.	0,02	0,03	0,10	0,06	0,05	0,10	0,06
MgO	1,64	0,87	0,36	0,50	1,41	1,08	1,80	0,39	1,08	1,09	0,90	0,72
CaO	1,85	0,84	0,70	0,98	0,70	1,36	1,08	1,37	2,56	2,84	2,69	2,80
Na ₂ O	2,99	3,47	5,64	4,62	5,83	5,42	4,97	3,19	4,59	2,98	6,30	4,10
K ₂ O	3,24	2,28	1,79	3,62	1,47	3,47	2,80	4,72	1,22	1,12	1,65	1,66
P ₂ O ₅	0,05	0,08	0,04	0,05	0,02	0,16	0,13	0,01	—	—	0,05	0,06
SO ₃	0,24	0,10	0,14	0,19	0,15	0,10	0,03	0,04	—	—	—	0,12
п. л. п	3,46	1,66	1,80	1,38	0,97	0,94	0,51	0,50	0,96	0,70	0,58	1,32
H ₂ O	0,06	0,02	0,06	0,06	0,02	0,10	0,29	0,10	0,22	0,18	—	0,02
Сумма	99,81	100,28	99,65	99,69	100,12	99,50	100,0	100,47	100,33	100,11	101,28	99,61

Примечания: 1 — галька микроклино-плагиоклазового гранита; 2 — галька плагиоклазового гранита; 3 — галька плагиоклазового мусковитового гранита (1, 2 и 3 — гальки в конгломератах нижней свиты); 4 — галька микроклино-плагиоклазового гранита; 5 — галька плагиоклазового гранита (4 и 5 — гальки в конгломератах верхней свиты); 6, 7 и 8 — микроклино-плагиоклазовые граниты Кировоградско-киргизского типа (6 — с. Лозоватка, 7 — Донской овраг, 8 — карьер горы Соколиной около г. Житомира), 9, 10, 11 и 12 — саксаганские плагиограниты (9 — из карьера КРЭС по р. Саксагани, 10 — из обнажения р. Саксагани около р. им. К. Либкнехта, 11 — из обнажения у ст. Мудреная по р. Саксагани, 12 — из карьера ГТС у ст. Мудреная). Анализы №№ 4—11 по данным Я. Н. Белевцева и др. (2). Анализы №№ 1, 2, 3 и 12 выполнены аналитиками ИГН АН УССР Е. В. Романишиной и Б. В. Мирской.

ся, как правило, не затронутой вторичными процессами (см. рис. 2). Биотит представлен листочками и чешуйками размером в 0,4—0,6 мм; плеохроирует от светлоричного по N_p до темнокоричневого по N_g . Мусковит развивается по биотиту. Рудный минерал в виде зерен неправильной формы, большинство из них приурочено к чешуйкам биотита. Кальцит развивается в виде жилок по трещинам.

Гальки плагиоклазового гранита состоят из плагиоклаза (34,32%), кварца (46,70%) биотита (8,20%), небольшого количества аксессуарных циркона и апатита и вторичных — хлорита, серицита и мусковита (табл. 1, 2, анализ № 2). Плагиоклазы в виде таблитчатых зерен размером от 0,5 до 2,2 мм с хорошо выраженной полисинтетической двойниковой структурой. Серицитизация полевых шпатов начинается с центральной части зерна и значительно реже по краям. Плагиоклаз представлен олигоклазом (№ 11). Биотит представлен листочками и чешуйками размером в 0,5 мм с резко выраженным плеохроизмом. По

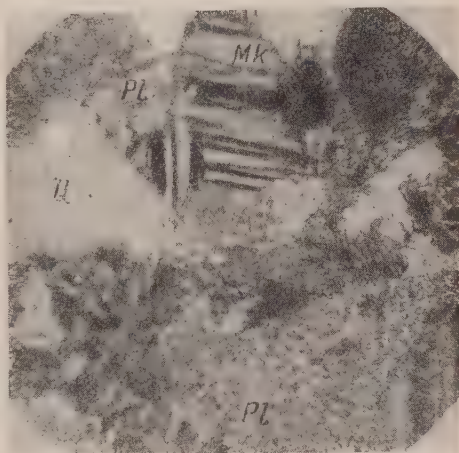


Рис. 2. Микроклино-плагиоклазовый гранит. Mk — микроклин; Pl — плагиоклаз; Q — кварц. Николь +; 30 ×

биотиту развивается хлорит, а также мусковит, количество которого в породе ничтожно. Кальцит наблюдается в виде жилок по трещинам (см. рис. 3). Мелкая и среднезернистая разновидность гранитов без темноватых компонентов под микроскопом отличается от вышеописанного плагиокла-

зового гранита только тем, что биотит в этой породе почти полностью замещен мусковитом (табл. 1 и 2, анализ № 3).

Данные химических анализов гранитов в гальках конгломератов нижней свиты даны в табл. 1, где для сравнения приведены также данные химических анализов гранитов в гальках конгломератов верхней свиты и гранитов кировоградско-житомирского и саксаганского типов района Кривого Рога.

Сравнивая минеральный и химический состав гранитов, встречающихся в гальках конгломератов нижней свиты, с гранитами в гальках конгломератов

верхней свиты и с гранитами, контактирующими с Криворожской метаморфической серией, можно сделать следующие выводы:

1. Граниты в гальках конгломератов нижней свиты по химическому и минералогическому составу очень сходны как с микроклино-плагиоклазовыми и плагиоклазовыми гранитами в гальках конгломератов верхней свиты, так и с гранитами микроклино-плагиоклазового состава кировоградско-житомирского типа и плагиоклазовыми гранитами саксаганского типа, распространенными в Криворожском районе.

2. Наличие гранитов микроклино-плагиоклазового и плагиоклазового состава в гальках конгломератов как верхней, так и нижней свиты свидетельствует о большом древнем возрасте кировоградско-

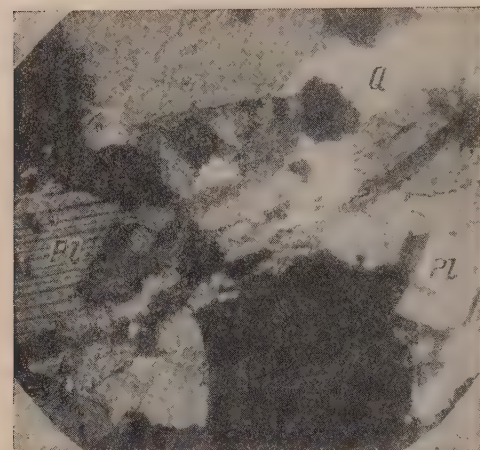


Рис. 3. Плагиоклазовый гранит. Обозначения те же. Николи +; 30 ×

житомирских и саксаганских гранитов по отношению к породам Криворожской метаморфической серии.

3. Микроклино-плагиоклазовые граниты в гальках нижней свиты, сходные с гранитами кировоградско-житомирского типа, подтверждают также выводы некоторых исследователей о докриворожском возрасте углистокарбонатных и железистых пород, слагающих ксенолиты в гранитах этого типа, западнее Криворожской серии.

Институт геологических наук
Академии наук УССР

Поступило
9 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Н. Белевцев, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1954). ² Я. Н. Белевцев, Р. И. Сироштан, С. А. Скуридин, ДАН, 100, № 5 (1955). ³ А. П. Никольский, Тр. Лаб. геол. докембрия, 2 (1953). ⁴ А. П. Никольский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1954). ⁵ Ю. Ир. Половинкина, Тр. Лаб. геол. докембрия, 2 (1953). ⁶ Ю. Ир. Половинкина, А. Г. Шендерова, Петрографич. сб. ВСЕГЕИ, 4, № 1 (1955). ⁷ Н. П. Семенов, Уч. зап. Днепропетровск. гос. ун-в., 17 (1940). ⁸ Н. П. Семенов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1951).

А. М. ДЫМКИН, Л. Ф. СОЛОНЦОВ и С. С. ЭЛЛЕРН
**НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПОРОДАХ ДИАБАЗОВОЙ
ФОРМАЦИИ НА ВОСТОКЕ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ**

(Представлено академиком С. И. Мироновым 6 II 1956)

В настоящее время в восточной и центральных частях Русской платформы известны многие пункты, где глубоким бурением на различных стратиграфических уровнях установлено наличие пород типа габбро-диабазов, диабазов и близких к ним разновидностей. Петрографическая характеристика этих пород, а также их возрастное положение рассмотрены в ряде работ (^{1, 2, 4, 12, 18}). В. А. Флоренский и Т. А. Лапинская (¹⁷) относят все эти породы к диабазовой формации и сравнивают последнюю с трапповой формацией Сибири.

Указанные исследователи отмечают, что габбро-диабазы, как правило, приурочиваются к фундаменту платформы, а более мелкозернистые разновидности располагаются среди осадочных пород, в частности среди бавлинской свиты. В данной статье описываются диабазовые породы из отложений бавлинской свиты Калтасинского района северо-западной Башкирии (район Орьебаш).

Насколько нам известно, диабазовые породы из заведомо бавлинских отложений до сих пор наиболее полно описаны лишь по скважине района Старо-Петрово (Бирский район БАССР). Здесь в основании вскрытого разреза (под бавлинской свитой) встречены типичные габбро-диабазы, которые, по мнению М. А. Гаррис (²), с поверхности несут следы континентального выветривания. Примерно в 130 м выше по разрезу встречены вновь основные породы, которые определены как палеодолериты (¹⁵).

К. Р. Тимергазиным (¹²) установлено, что эти породы стратиграфически приурочены к терригенно-доломитовой толще додевонских отложений востока Русской платформы и что формирование их происходило во время отложения осадков указанной толщи. О диабазовых породах района Орьебаша в литературе имеются лишь краткие указания (^{2, 18}).

Детальное изучение геологии района д. Орьебаш позволило установить наличие в этом районе трех этажей развития диабазовых пород.

Стратиграфическое положение самого нижнего, по мнению авторов, этажа развития основных пород точно не выявлено. Установлено, что эти породы представлены крупнокристаллическими габбро-диабазами субвулканической фации. Они перекрываются непосредственно среднедевонскими отложениями. Соотношение их с додевонскими отложениями неясно, так как ни одна из скважин, вскрывших бавлинскую толщу пород, полностью последнюю не прошла и указанные габбро-диабазы не вскрыла.

Исходя из структурно-текстурных особенностей данных пород и условий их залегания, нам представляется, что данная группа габбро-диабазов, является наиболее древней и с этой точки зрения ее следует, видимо, относить к интрузиям, принадлежащим комплексу пород верхней части докембрия. В этом отношении они по своему стратиграфическому положению, возможно, аналогичны массиву габбро-диабазов Суишер на Северо-Американской платформе (²⁰). Не исключено, что в Калтасинском районе развит не один подобный массив, а «архипелаг» массивов, на которых несогласно располагается осадочная толща бавлинской свиты и девона.

Диабазовые породы Орьебашского района двух верхних этажей залегают

среди пород бавлинской свиты. Эти породы, подобно диабазовым породам терригенно-доломитовой толщи Бирского района, нужно рассматривать как пластовые залежи, связанные с одновременным образованием вмещающих их осадочных пород, так как последние не несут никаких следов контактного воздействия. Нижняя из этих залежей приурочена к терригенно-доломитовой толще и представлена диабазами.

Верхняя залежь подстилается непосредственно отложениями терригенно-доломитовой толщи и перекрывается нижней толщей переслаивания, т. е. стратиграфически она занимает место средней песчаниковой толщи, которая здесь в разрезе отсутствует (^{3, 10})*. Породы этой залежи представлены спилитами. Как известно, спилиты на платформах встречаются редко и до сих пор для восточной части Русской платформы вообще не отмечены**. Поэтому ниже дается их подробная петрографическая характеристика.

Описываемые породы заметно отличаются по внешнему виду от других основных пород. Бросается в глаза их зеленовато-серая окраска, афанитовая структура и массивное сложение.

При микроскопическом изучении видно, что главными составными частями породы являются плагиоклаз и мезостазис, полностью разложившиеся в хлорит, незначительно развиты кварц, калиевый полевой шпат (не решенчатый), биотит, магнетит и титаномагнетит. Плагиоклаз составляет большую часть породы. Содержание его достигает 55%. Он образует сильно вытянутые кристаллы, длина которых достигает 0,8—1 мм при 0,05—0,1 мм в поперечнике. Очертания кристаллов в большинстве случаев неровные, извилистые, обусловлены языкообразными внедрениями в них хлорита.

Плагиоклаз сложен в двойники, обычно простые с узкой штриховкой, реже полисинтетические. Располагается плагиоклаз в породе беспорядочно, иногда наблюдается субпараллельная и веерообразная ориентировка кристаллов. Последние распределены в породе не всегда равномерно. Массивными в шлифах преобладает хлоритовая масса, среди которой видны единичные, как бы плавающие, лейсты плагиоклаза.

Изучение оптических свойств плагиоклаза позволило нам выделить две разновидности: первичный плагиоклаз более основной — лабрадор и поздний — метасоматический, представленный альбитом. Основной плагиоклаз редко бывает свежим. В шлифах при одном николе, повидимому от постоянного присутствия обильных тонкоагрегатных минералов типа каолинита, он кажется темносерым, иногда буроватым. В отдельных случаях этот плагиоклаз обнаруживает зональное строение, причем ядро оказывается обычно в той или иной степени разложившимся. Определение плагиоклаза на федоровском столике показывает: $BN_g = 37^\circ$, $BN_m = 63^\circ$, $BN_p = 68^\circ$, $2V = +76^\circ$ (по одной оси). Закон периклиновый, плагиоклаз-лабрадор № 65.

Кислый плагиоклаз-альбит отличается своей свежестью. Нередко лейсты альбита содержат мелкие реликтовые включения лабрадора, отчетливо выделяющиеся на фоне альбита вследствие различия их показателей преломления. Чаще альбит наблюдается в виде тонкой каемки или сложного узора, окаймляющего лабрадор. Особенно охотно альбит развивается по спайности и трещинкам катаклаза лабрадора. Определение на универсальном столике позволило установить: $BN_g = 73^\circ$, $BN_m = 81,5^\circ$, $BN_p = 18^\circ$, $2V = -82^\circ$ (по двум осям). Закон карлсбадский, плагиоклаз-альбит № 4.

Описанные взаимоотношения альбита и лабрадора со всей очевидностью показывают, что альбит является более поздним. Образование его, повидимому,

* Повидимому, аналогом этих пород по стратиграфическому положению являются миндалекаменные порфиры Варзи-Ятчей (⁷), где они также, по данным Л. Ф. Солонцова, перекрываются нижней толщей переслаивания.

** Спилиты на Русской платформе отмечены лишь в некоторых районах Белоруссии, где они развиты среди палеобазальтов и диабазов, видимо, синхронных гловским слоям (¹¹). Последние некоторыми исследователями сопоставляются со средней песчаниковой толщей додевопа востока Русской платформы и Пачелмского прогиба (^{3, 9, 10}).

тому, связано с процессами натрового метасоматоза, проявившимися в пегматическую стадию.

Вторым по распространенности минералом описываемых пород является хлорит, образованный за счет разложения мезостазиса. Количество хлорита в породе достигает 40%. Субмикроскопические чешуйки его обычно заполняют интерстиции между лейстами плагиоклаза. Иногда хлорит обдувает сферолитовые сростания.

Местами наблюдаются формы хлоритовых выделений, напоминающие псевдоморфозы по пироксену. Однако пироксен обнаружить в этих породах не удалось. Оптические свойства хлорита следующие: интерференционный окраска низкая, угасание почти прямое, удлинение отрицательное. При поперечном разрезе заметно плеохроирует от зеленого по N_g до желтовато-зеленого по N_g . Оптические свойства хлорита соответствуют клинохлору.

Второстепенное значение в породе имеют кварц и калиевые полевые шпаты, образующие пегматитовое прорастание. Наблюдаются они исключительно в интерстициях лейст плагиоклаза. И только иногда отдельные зерна кварца видны среди хлоритовой массы. Наличие пегматитовых прорастаний является вообще характерной особенностью основных пород, вскрытых разведочными скважинами на территории Башкирии.

Совершенно значительно присутствие в породе биотита. Представлен он мелкими чешуйками, нередко разложенными в бурую, почти изоморфную массу. Биотит плеохроирует в цветах: темнобурый по N_g , светло-бурый по N_p .

Магнетит и титаномagnetит присутствуют в виде мелких изометричных зерен, равномерно рассеянных в породе. Структура породы гиалофитовая.

Как видно из описания, данные породы отличаются от других основных пород района Башкирии присутствием в них значительного количества альбита.

Наличие в районе д. Орьебаш нескольких этажей диабазовых пород, причисленных к различным стратиграфическим уровням, свидетельствует о тектонической мобильности этого района в додевонское время, что особенно подчеркивается обнаружением спилитов.

Современное тектоническое положение района д. Орьебаш и района Ст. Петрово в полосе Бирского прогиба⁽⁸⁾, возможно, указывает на унаследованность в развитии этой структуры в девонское время по отношению к додевонской структуре. В оформлении последней определенную роль имела тектоника. В этом отношении Бирский прогиб, повидимому, аналогичен Пачелмскому прогибу⁽¹⁹⁾.

Геологический институт

Поступило

Казанского филиала Академии наук и
Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

4 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Бирнина, ДАН, 88, № 5 (1953). ² М. А. Гаррис, ДАН, 103, № 1 (1955). ³ У. Г. Дистанов, Л. Ф. Солонцов, ДАН, 105, № 1 (1955). ⁴ А. Г. Завидонова, М. М. Веселовская, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1952). ⁵ В. А. Заварицкий, Тр. Инст. геол. наук, в. 71, петрогр. серия, № 24 (1948). ⁶ Т. А. Лапинская, ДАН, 99, № 2 (1952). ⁷ К. И. Ломоть, ДАН, 94, № 4 (1954). ⁸ Г. И. Ованесов, Л. Н. Розанов, Нефть, хоз., № 11 (1954). ⁹ И. Е. Постникова, Автореферат диссертации Всес. нефтегаз. н.-и. инст. (ВНИИ), 1955. ¹⁰ Л. Ф. Солонцов, ДАН, 95, № 6 (1954). ¹¹ А. Я. Стефаненко, С. С. Махнач, Изв. АН БССР, № 1 (1952). ¹² К. Р. Тимергазин, ДАН, 94, № 6 (1954). ¹³ Б. А. Успенский, ДАН, 85, № 2 (1952). ¹⁴ В. П. Флоренский, Л. М. Варенцов, ДАН, 95, № 5 (1954). ¹⁵ В. П. Флоренский, Т. А. Лапинская, ДАН, 84, № 3 (1952). ¹⁶ В. П. Флоренский, Т. А. Лапинская, С. С. Князев, ДАН, 84, № 6 (1952). ¹⁷ В. П. Флоренский, Т. А. Лапинская, ДАН, 104, № 6 (1955). ¹⁸ В. П. Флоренский, Т. А. Лапинская, С. С. Князев, Тр. Московск. нефт. инст., в. 14 (1955). ¹⁹ Н. С. Шатский, Бюлл. МОИМ, отд. геол., 30, в. 5 (1955). ²⁰ P. T. Flawn, Bull. Am. Ass. Petr. Geol., 38, № 5 (1954).

Е. Н. ЛАРИОНОВА

ОСОБЕННОСТИ РАЗРЕЗА ДЕВОНА НА р. ВЯТКЕ У СОВЕТСКА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 13 II 1956)

Опорной скважиной на р. Вятке у г. Советска Кировск. обл., бурившей на Ивкинско-Кукарском поднятии Вятского вала, вскрыт разрез девона превосходящий по мощности известные до сих пор его разрезы на востоке Волго-Уральской области и отличающийся от них по характеру.

Средний девон залегает на гнейсах кристаллического фундамента, на глубине 2350 м и представлен живетским ярусом.

Н и ж н е ж и в е т с к и й п о д њ я р у с сложен темносерыми глинистыми известняками и аргиллитами с частыми *Lingula bicarinata* Кузнецких, редкими тентакулитами, члениками купрессокринус и остракодами, по данным Л. Н. Егоровой, в нижних 13 м характерных для морских слоев, а в вышележащих — для мосоловских. Мощность 59 м.

К в е р х н е ж и в е т с к о м у п о д њ я р у с у отнесена толща белых кварцевых песчаников мелко- и среднезернистых с редкими прослойками коричневатого-серых аргиллитов и алевролитов, содержащих, по А. Б. Левисону, комплекс старооскольских спор. Мощность 238 м.

В верхнем девоне присутствуют франкий и фаменский ярусы. Первый расчленяется на три подъяруса: в нижнем выделении пышыйские, кыновские и саргаевские слои, в среднем — семилукские и в верхнем — воронежские и евлановско-ливенские.

П а ш и й с к и е с л о и сложены белыми кварцевыми песчаниками мелко- и среднезернистыми с редкими прослойками зеленоватого-серых алевролитов и аргиллитов, содержащих, по А. Б. Левисону, пашийский комплекс спор. Мощность 126 м.

К ы н о в с к и е с л о и подразделены на три пачки. Нижняя пачка сложена чередованием зеленоватого-серых аргиллитов и алевролитов с двумя прослойками глинистого известняка с фауной *Megaphyllum paschieri* Soshk., *Cyrtospirifer ex gr. murchisonianus* Vern., *Striatoproductus sericeus* Buch., *Lyriopecten cf. ingriae* Vern. Мощность 24 м.

Средняя пачка состоит из темно- и зеленоватого-серых тонкоплитчатых аргиллитов с массой мелких пелеципод, определенных В. А. Прокофьевым как *Pterochaenia fragilis* Hall, *Ontaria* sp., *Paracardium doris* Hall, *Glyptocardia speciosa* Hall. Встречаются также тентакулиты, ортоцератиты и, по данным С. Н. Наумовой, А. Б. Левисона и М. С. Тилиной — комплекс кыновских спор. Мощность 103 м.

Верхняя пачка сложена глинистыми мергелями темно- и зеленоватого-серыми тонкоплитчатыми с тонкими прослойками известняка, с фауной птерохений редких брахиопод *Camarotoechia aldoga* Nal., *C. strugi* Nal., *Argyrops velikaia* Nal., *At. uralica* Nal., птеропод и остракод, по заключению Е. Н. Поленовой, преимущественно верхнещигровских при наличии нижнещигровских: *Mica elegans* Pol., *Cavellinella batalinae* Zasp., *Acratia longa* Zasp., *Buregia aff. egorovi* Pol., *Pseudonollina rotundata* Pol.

Споры здесь, по данным С. Н. Наумовой, характерные для кыновских слоев, а по М. С. Тилиной — для саргаевских. Данная пачка отнесена

Саргаевским слоям условно, так как комплекс спор и фауны в ней смешанный. Она сопоставляется с шугуровскими слоями Татарии⁽³⁾. Мощность 70 м. Саргаевские слои сложены известняками коричневато-серыми битуминозными, пятнистыми, неравномерно глинистыми и доломитизированными, ложно-конгломератовидными, с гнездами и прослоями гиллитов. Из фауны определены *Ladogia simensis* Mark., *Hypothyridina* *ulva* Mark., *Anatrypa timanica* Mark., *Lamellispirifer novosibiricus* Toll, cf. *muralis* Vern., остракоды: *Entomis paraparchites* Pol., *Ent. scabrosa* *airidia pseudomagna* St. et Henz. Мощность 90 м.

Семилукские слои подразделены на три пачки. Нижняя пачка сложена зеленовато-серыми аргиллитами и мергелями с прослоями брахиоподовых известняков, часто переходящих в ракушники. В нижних 15 м прослой птероподовых битуминозных известняков и глинисто-битуминозных сланцев Мощность 65 м.

В средней пачке развиты известняки темносерые, глинистые, ложно-конгломератовидные, с прослоями мергелей и аргиллитов. Характерны известняки криноидно-брахиоподовые, но преобладают коралловые, содержащие, по данным Б. С. Соколова и Н. Я. Спасского следующие формы: *Schlüteria costetskae* Soshk., *Tabulophyllum longiseptatum* Bulv., *Alveolites* sp., *Neostrophophyllum modicum* (Smith), *Phillipsastrea thomasi* (Straenb.). Из брахиопод в обеих пачках встречены: *Lingula punctata* Hall, *Cyrtina semarllii* Bouchard, *Cyrtospirifer* ex gr. *disjunctus* Sow., *Cyr. tenticulum* Vern., *Strophodontia* cf. *latissima* Quend. St., *dutertrei* Murch., *Chonetipustula petini* al., *Adolfia zickzack* Roem., *Anathyris helmerseni* Buch, *Buchiola retrofracta* Buch. Остракоды нижней и средней пачек, по Е. Н. Поленовой, смешанные. Имеются формы мендымских, сирочойских, частично семилукских вверху воронежских слоев Мощность 62 м.

Верхняя пачка сложена светлыми известняками, в основании голубовато-серыми, мраморовидными, мелкобрахиоподовыми с *Atrypa tubaecostata* Daeck., *Gypidula biplicata* Schnur., *Athyris* sp., *Theodossia* sp., выше известняками и доломитами с сильно перекристаллизованными строматопорами и кораллами. Руководящей фауны в этой части разреза нет, а потому она семилукским слоям отнесена условно Мощность 25 м.

Воронежские слои сложены известняками и доломитами светлыми и коричневато-серыми, местами ложноконгломератовидными, стилолитизированными, преимущественно строматопорово-коралловыми, в нижней части с прослоями аргиллитов, а в средней с прослоем углисто-глинистого сланца, содержащего, по С. Н. Наумовой, воронежские споры, а по М. С. Тилиной, — петинские. Строматопоры, по В. Н. Рябинину, здесь следующие: *Amphipora patokensis* var. *minor* Riab., *Clathrodiction kataevense* Jav., *Actinostroma clathratum* Nich. Из кораллов определены: *Thegostegites* ex gr. *bouchardi* (Mich.), *Aulacophyllum* cf. *ornatum* Soshk., *Aulopora* cf. *verticellata* Sok., *Schlüteria fascicularis* Soshk., *Syringopora* sp. Мощность слоев 85 м.

Евлановско-ливенские слои сложены коричневато- и желтовато-серыми известняками и доломитами, детритусовыми фораминиферовыми, местами брекчиевидными, в основании с частыми кораллами, определенными Б. С. Соколовым как *Syringopora fragilis* Sok., и строматопорами *Stromatopora cudebensis* Riab., St. cf. *undata* Riab. В средней части с крупными *Theodossia evlanensis* var. *voronensis* Nal., а в верхней части с *Theodossia livnensis* Nal. и редкими амфипорами. Мощность 83 м.

Фаменский ярус представлен однородной толщей глинистых доломитов, преимущественно коричневато-серых битуминозных и серых углистых с примазками углисто-глинистого вещества, чередующихся с анхидритами, составляющими до 21%. Из фауны отмечены неопределимые брахиоподы Мощность 285 м.

Толща перекрыта пачкой в 7 м брекчиевидных известняков, местами с массой *Astarte socialis* Eichw., отнесенных к озерско-хованским слоям и условно

включенных в турнейский ярус. Выше залегает пачка в 4 м известняков с микрофауной малевских слоев, перекрывающаяся с перерывом песчаниками и глинистыми породами яснополянского подъяруса визея.

Особенности описанного разреза советского девона сводятся к следующему. Девон у Советска имеет переходный характер от разрезов восточной Волго-Уральской области к разрезам центральных областей Русской платформы (³, ⁶). Среднедевонские отложения тяготеют к центральным разрезам. В нижнефранском подъярусе выделяются типичные пашийские и кыновские слои, соответствующие нижнецигировским, и саргаевские, соответствующие верхнецигировским. Отдельные пачки пород в них по литологическому составу и фауне исключительно сходны как с разрезами восточных, так и с разрезами центральных областей. Особенностью кыновских слоев является наличие мощной пачки мелкопеллециподных аргиллитов и пачки мергелей со смешанной фауной и спорами кыновских или нижнецигировских и верхнецигировских слоев и условно отнесенных к первым. Средне- и верхнефранские отложения заметно отличаются от одновозрастных отложений восточных разрезов, имеют большое сходство с разрезами центральных районов. В среднефранском подъярусе отсутствуют доманиковые слои, типично развитые в ближайших разрезах Татарии и в Вожгалах, хотя в основании и имеются прослои битуминозных известняков и сланцев типичного доманикового типа. Нижняя пачка среднефранского подъяруса может сопоставляться с рудникскими слоями (⁴). Средняя пачка, сложенная брекчиевидными известняками, имеет значительное сходство с мендымскими слоями востока, но отличается в основном, преобладанием коралловых разностей. Верхняя пачка на восток аналогов не имеет.

Обилие в воронежских слоях Советска строматопоровых и коралловых известняков отличает их от одновозрастных аскыньских слоев восточных разрезов. Наличие рифогенных коралловых и строматопоровых известняков в верхне- и среднефранских отложениях вообще является одной из фацialsных особенностей описываемого разреза, сближающей его с разрезом у Котельнича.

Резко выделяется разрез девона Советска своей огромной мощностью, равной 1315 м и превышающей мощности известных вблизи разрезов девона у Котельнича и Кизнера на р. Вятке почти в 3 раза, ближайшие разрезы севера Татарии на Красноовско-Кукморском выступе фундамента в 2 1/2 раза и разрезы к юго-западу от Советска, у Казаклара и Ронги в 1 1/2 раза (²). Большая мощность девона известна к настоящему времени к северо-востоку от Советска у Вожгал (⁵, ⁷), где вскрытая часть его, почти до низов пашийских песчаников, равна 948 м, затем к северу, близ устья р. Чепцы на Шиховском поднятии, где до кровли этих песчаников она достигает 1055 м, и к юго-западу, у с. Шурги в Татарии, где она равна 1070 м. Увеличение мощности происходит по всем горизонтам, но особенно интенсивно за счет живецких и нижнефранских отложений.

Приведенные данные по стратиграфии и мощностям советского девона значительно расширяют наши представления о строении и палеогеографии Вятского вала. Из сопоставлений условий залегания отдельных горизонтов у Советска и соседних площадей видно, что Ивкинско-Кукарское поднятие, являющееся в северной части Вятского вала по развитым на поверхности верхнепермским отложениям наиболее приподнятым, прослеживается на глубину лишь до кровли нижнефранских отложений. По нижележащим горизонтам данная площадь сильно погружена. Подъему Вятского вала по перми и карбону, начиная с нижнефранских отложений, соответствует глубокий прогиб, являющийся продолжением Казанской впадины (¹, ³). Эта впадина ограничена выступами фундамента Котельническим с северо-запада и Красноовско-Кукморским с юго-востока и протягивается от Советска к северу к устью р. Чепцы и с. Вожгалы и к юго-западу к с. Шурге. Прогиб был заложен во впадине кристаллического фундамента в среднедевонскую эпоху и продолжал существовать при медленном прогибании ее

ировождавшемся накоплением мощных карбонатных и терригенных осадков в верхнем девоне. В конце девонского периода или в начале нижнекаменноугольной эпохи рассматриваемая территория испытала резкий подъем, в результате которого были размыты (Котельнич²), Вожгалы) или сохранились в незначительной мощности (Советск) осадки турнейского века.

Центральная научно-исследовательская
лаборатория объединения Молотовнефть
г. Молотов

Поступило
7 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Бакиров, Сборн. Вопросы разведки и добычи нефти и газа, 1954.
² И. М. Бирина, Нижнекаменноугольные отложения центральной части Московской синеклизы, 1953. ³ Девон Русской платформы, Сборн. ВНИГРИ, 1953. ⁴ А. И. Ляшенко, ДАН, 89, № 5, 921 (1953). ⁵ Н. П. Малахова, Сов. геол., № 3, 75 (1941).
⁶ М. М. Толстихина, Тр. ВСЕГЕИ (1952). ⁷ М. Ф. Филиппова, Тр. МФ ВНИГРИ, в. 1 (1949).

В. А. НИКОЛАЕВ

К СТРАТИГРАФИИ ХОЗАРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 30 I 1956)

Хозарские отложения, имеющие весьма широкое распространение в пределах Северного Прикаспия, издавна привлекали к себе внимание многих исследователей. Чрезвычайное фациальное разнообразие их послужило поводом для выделения в хозарской толще ряда слоев, горизонтов и свит, среди которых, помимо морских каспийских образований, были установлены косоожские, ательские, черноморские, итильские и др.

Будучи взаимно замещаемы в разрезах хозара различных районов Нижнего Поволжья, они, разумеется, не могут быть положены в основу стратиграфического расчленения толщи. В результате обширных изысканий последних лет были установлены лишь два хозарских горизонта, имеющие стратиграфическое значение, — нижний и верхний ⁽⁶⁾.

Собранный нами материал по четвертичной геологии Волго-Ахтубинских долин, Сарпинской низменности и Черным землям позволяет высказать ряд соображений по указанному вопросу.

В отмеченных районах более широкое распространение имеют нижние хозарские отложения. Повсеместно бросается в глаза их исключительная фациальная изменчивость. По долине Нижней Волги, помимо сингильских слоев, представляющих озерно-болотные и лиманные осадки первой фазы нижнехозарской трансгрессии, нижнехозарская толща в основном представлена двумя фациальными комплексами. В первом преобладают песчаные отложения дельтово-морского типа, довольно грубые, косослоистые, нередко в изобилии содержащие смешанную пресноводно-морскую фауну моллюсков (*Didacna pallasii* Prav., *D. subpyramidata* Prav., *D. subartemiana* Prav., *D. paracrassa* Prav., *D. subcrassa* Prav., *Monodacna edentula* Pall., *Dreissensia caspia* Eichw., *Dr. pontocaspia* Nal., *Corbicula fluminalis* Muhl., *Lithoglyphus naticoides* Fer., *Pisidium amnicum* Müll., *Sphaerium rivicola* Larr., *Valvata* sp., *Unio* sp., *Viviparus* sp. и др. *) и костные остатки млекопитающих хозарского комплекса. Они подстилаются, а нередко замещаются в горизонтальном направлении образованиями второго фациального комплекса — песчано-глинистыми, горизонтально- и струйчатослоистыми, лиманного, озерного и прибрежного характера с фауной моллюсков того же нижнехозарского типа, но преимущественно морской (*Didacna pallasii* Prav., *D. subpyramidata* Prav., *Dreissensia pontocaspia* Nal. и др.).

Начиная от района с. Сероглазовки, вверх по долине Волго-Ахтубинские описанные нижнехозарские слои прослеживаются в подавляющем большинстве обнажений на левом берегу до с. Владимировки, на правом — до с. Чер

* Определения фауны моллюсков произведены по нашим сборам А. Г. Эберзиным, которому автор выражает свою большую благодарность.

го Яра. Выше по долине в ее коренных обрывах дельтово-морские фауны нижнего хозара со смешанной фауной начинают замещаться образованиями аллювиального характера с чисто пресноводной фауной моллюсков, представляющими так называемые черноморские слои. Очевидно, при движении в указанном направлении мы имеем дело с постепенным переходом от прибрежно-морской и дельтовой области к низовым частям долины нижнехозарской Волги.

Что же касается верхнехозарского аллювия Нижней Волги, то он занимает совершенно иное положение в разрезе долины и вскрывает не в обнажениях ее коренных берегов, а под современным аллювием волго-ахтубинской поймы, выполняя переуглубленную часть древней долины.

Конец нижнехозарского времени ознаменовался весьма глубокой регрессией каспийских вод, вызвавшей значительное врезание Нижней Волги. Следовавшая затем верхнехозарская ингрессия, видимо, не выходила за пределы коренных склонов ее глубокой долины выше сс. Енотаевка — Сарабали.

Морской и дельтово-аллювиальный верхний хозар вскрывается бурением в низовьях Волго-Ахтубинской долины и прилежащих районах Черных земель. Он представлен преимущественно крупно- и среднезернистыми кварцевыми песками, с кремневой галькой и обилием смешанной пресноводно-морской фауны (*Lithoglyphus naticoides* Fer., *Viviparus* sp., *Sphaerium* sp., *Reissensia caspia* Eichw., *Monodacna edentula* Pall., *Didacna* sp.), нередко битой и сильно окатанной. Вверх по волжской долине морские и дельтовые верхнехозарские осадки замещаются одновозрастными аллювиальными образованиями, которые подстилают современную пойму и первую надпойменную террасу.

В Сарпинской низменности и Восточном Маныче широко распространены сложения лиманно-озерного, болотного и старичного характера, названные И. И. Горецким итильскими, которые фациально замещают в горизонтальном и вертикальном направлениях морские, дельтовые и аллювиальные слои верхнего хозара. Это чаще всего тонкослоистые суглинки и глины серой или темносерой окраски с большим количеством растительных остатков и пресноводной фауной моллюсков. Формирование итильских слоев, вероятно, происходило на низменных заболоченных равнинах Северного Прикаспия, прилегающих к отемным берегам верхнехозарского моря. В процессе медленной регрессии последнего накопление озерно-болотных, лиманных и старичных отложений столь же успешно могло идти на территориях, освобожденных из-под уровня морских вод.

К верхам хозарского яруса принято относить ательские суглинки Нижнего Поволжья. Следует, однако, заметить, что под ательскими слоями нередко понимают субазральные образования весьма широкого возрастного диапазона. Действительно, так как размеры верхнехозарской морской трансгрессии были сравнительно невелики, обширные территории Северного Прикаспия в течение всего верхнехозарского времени должны были оставаться сушей, на которой могло идти накопление континентальных отложений ательского типа. Отсюда возрастные рамки ательских слоев этих районов не ограничиваются только верхами хозарского яруса, а захватывают весь верхнехозарский горизонт.

О широте возрастных границ ательских образований свидетельствуют результаты их палеоботанического изучения, которые для различных частей ательской толщи показывают весьма разнообразные спорово-пыльцевые спектры⁽¹⁾. В то же время находки холодолюбивой, верхнепалеолитической фауны млекопитающих в указанных слоях Нижнего Поволжья дают право ставить вопрос об отнесении некоторой части ательской толщи к хвалынскому ярусу.

Предлагаемая схема стратиграфического расчленения хозарских отложений Нижнего Поволжья является попыткой подойти к решению затронутого вопроса с изложенных выше позиций. При ее составлении были

Таблица 1

Горизонты	Фацциальные комплексы	Фауна моллюсков	Фауна млекопитающих и археологич. остатки	Палеоботаническая характеристика
Верхне-хазарский	Морские, дельтовые, аллювиальные, лиманные, озерно-болотные и старичные (итильские), субаэральные (часть ательских слоев). Сильный размыв	<i>Didacna</i> ex gr. <i>crassa</i> Eichw., <i>D. surachanica</i> Andrus. и др.	Мустьерская культура палеолита. Позднемустьерский и хазарский (частично переложенный) фаунистические комплексы	Степные флоры. Смешанные флоры. Лесные флоры. Степные флоры
Нижне-хазарский	Морские, дельтово- и лиманно-морские (косожские), аллювиальные (черноярские), озерно-болотные и лиманные (сингильские), субаэральные. Размыв	<i>Didacna pallasi</i> Prav., <i>D. subpyramidata</i> Prav., <i>D. subartemiana</i> Prav., <i>Dreissensia pontocaspia</i> Nal. и др.	Хазарский фаунистический комплекс с элементами тираспольского комплекса в основании горизонта	Смешанные флоры. Лесные флоры

использованы палеонтологические и археологические материалы из ряд источников (1-5, 7) (табл. 1).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. П. Гричук, Тр. Инст. географ. АН СССР, 61 (1954). ² М. Н. Грищенко, Бюлл. комисс. изуч. четверт. периода, 18 (1953). ³ В. И. Громов, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, 17, в. 64 (1948). ⁴ П. И. Дорофеев, Неогеновые и четвертичные флоры юго-востока Европейской части СССР, 1950. ⁵ П. А. Никитин, Тр. комисс. изуч. четверт. периода, 3, в. I (1933). ⁶ Н. И. Николаев, Сборн. Стратиграфия четверт. отлож. и новейшая тектоника Прикаспийской низм., 1953. ⁷ П. В. Федоров, ДАН 85, № 1 (1952).

Д. В. РЫЖИКОВ

О РАЗВИТИИ ДЕПРЕССИОННОЙ ВОРОНКИ В КАРСТОВЫХ ОБЛАСТЯХ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 28 I 1956)

Вопросы развития депрессионной воронки в карстовых областях имеют большое научное и практическое значение для разрешения ряда важных вопросов народного хозяйства (водоснабжение, шахтное строительство и пр.).

Некоторые исследователи считают, что депрессионная воронка, образующаяся в карстовых областях, не ограничивается площадью распространения известняков или других карстующихся пород, а распространяется при соответствующем снижении уровней подземных вод в местах водозабора) за пределы карстовой области. Карстовые воды, по их представлениям, поступают в некарстующиеся породы в виде фильтрационных потоков и вместе с водами трещиноватых и обломочных пород движутся в направлении общего стока данного района к местам своих разгрузок. При этом считается, что места разгрузок карстовых вод обычно располагаются за пределами карстовой области.

Однако, как показали работы автора ⁽¹⁾ по изучению естественных гидрогеологических условий карстовых областей и особенно работы Североуральской бокситовой экспедиции (СУБЭ) и Уральского филиала АН СССР (УФАН) по изучению поведения депрессионной воронки в известняках Североуральской бокситоносной полосы карстовые области, имеющие в естественных условиях свой самостоятельный гидрогеологический режим, сохраняют его и в нарушенных условиях.

В естественных условиях в известняках, если они достаточно чисты и не содержат прослоев или пачек терригенных пород, развивается единый гидравлически связанный водоносный горизонт карстовых вод, который имеет свои специфические условия питания, стока и разгрузки (рис. 1). Специфичность этих условий выражается прежде всего в том, что поверхностный сток в карстовых областях почти полностью отсутствует. Понятие «модуль стока» в связи с этим для карстовых областей теряет свой обычный смысл и является фиктивным. Карстовые области, в смысле характеристики стокового режима, являются гидрологическими аномалиями. Направление общего регионального стока, характерное для данного района, в них резко изменяется.

Вследствие указанных особенностей подземные воды карстовых областей не переходят в некарстующиеся породы (в виде фильтрационных потоков или как-либо иначе), а направляются к местам своих разгрузок — базисам стока, располагающимся в пределах самих карстовых областей. Карстовые области подчиняются в отношении стока окружающим их некарстовым областям, но это подчинение осуществляется только через посредство главных базисов, которыми являются ⁽¹⁾ долины наиболее глубоко врезанных рек, перед их выходом в зону некарстующихся пород. Карстовые воды, встречая на своем пути некарстующиеся породы, отклоняются ими и движутся к главным базисам стока, где и разгружаются. При этом

необходимо отметить, что даже сравнительно маломощные, но прослеживаемые без разрыва сплошности слоев, пачки или горизонты некарстовых пород, как, например, отложения C_1^h , C_2 и др., в условиях изгибных толщ Урала, подразделяют карстовые области на отдельные поля с самостоятельным режимом подземных вод каждое (рис. 2). Роль подземных завес или барражей по отношению к карстовым водам играет

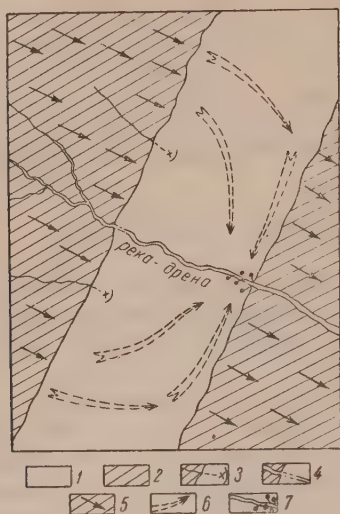


Рис. 1

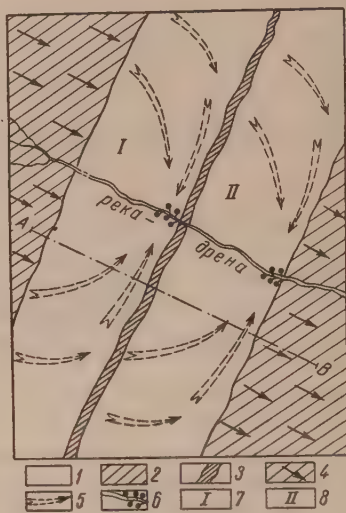


Рис. 2

Рис. 1. Схема, показывающая условия питания, стока и разгрузки подземных вод в карстовых областях. 1 — карстующиеся породы — известняки; 2 — некарстующиеся породы — песчаники, сланцы, порфириды; 3 — малые реки, полностью отдающие свой сток в карстовый водоносный горизонт; 4 — реки-дрены, частично отдающие свой сток при вступлении в карстовую область; 5 — направление регионального стока; 6 — направление стока в внутриконтинентальных карстовых областях; 7 — главный базис стока карстовых вод.

Рис. 2. Схема, показывающая подразделение карстовой области пачкой терригенных пород на два карстовых поля с самостоятельным режимом подземных вод каждое. 1 — карстующиеся породы; 2 — некарстующиеся; 3 — пачки терригенных пород, играющие роль подземных завес или барражей; 4 — направление регионального стока; 5 — направление стока в карстовых полях; 6 — главный базис стока карстовых вод; 7 — верхнее карстовое поле; 8 — нижнее карстовое поле.

как это установлено работами СУБЭ и УФАН, и такие некарбонатные образования, как бокситовый пласт и покрывающие его сверху глинистые осадки.

Таким образом, в силу особенностей их циркуляции, карстовые воды не только не переходят в некарстующиеся породы, а напротив, на границе с некарстовыми областями образуют перепады в уровнях подземных вод (рис. 3), что наблюдается в естественных условиях во многих карстовых областях Урала и других районов.

В нарушенных условиях, как это показано на примере Североуральской карстовой области (где шахтным водоотливом охвачена вся карстовая область в целом и за депрессионной воронкой ведутся систематические наблюдения с составлением карт гидроизогипс), перепады уровней на границе карстовой области с некарстовой еще более увеличиваются. По широте центрального участка Североуральского бокситового района на 1 марта 1955 г. они составили более 50 м (рис. 4), а по широте 2-го и 3-го северных участков (где отметки рельефа несколько больше, а расстояние до водоотливных установок меньше) достигли 100 м.

Как видно из рис. 4, кривая депрессии в пределах известняков приобретает очень пологую форму по сравнению с кривой депрессии в некарсту-

иных породах, где она отличается очень большой крутизной. При этом характерно, что трещинные воды уже в небольшом удалении от контакта известняков и некарстующихся пород не реагируют на шахтный водоотлив. Наличие перепадов в естественных условиях и сохранение их в наведенных условиях объясняется специфическими условиями циркуляции карстовых вод, обусловленными повышенной водоносностью известняков и способностью их поддаться процессам карста. Фильтрационную способность известняков, как известно, очень трудно выразить в виде коэффициентов фильтрации. Приблизительно, однако, можно ее оценить величинами порядка от 100 м/сутки и более до 5 м/сутки и менее. Коэффициенты же фильтрации вмещающих пород в Североуральском

окиситовом районе характеризуются величинами порядка 1—2 м/сутки. Таким образом, депрессионная воронка в карстовых областях практически не распространяется в сторону некарстующихся пород, а ограничивается пределами карстовой области. При этом особенно пологие уклоны

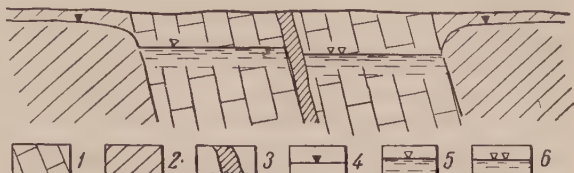


Рис. 3. Разрез по линии АВ (см. рис. 2), показывающий взаимное положение уровней карстовых вод в верхнем и нижнем карстовых полях и перепады уровней на границе карстовой области с некарстовой (в естественных условиях). 1 — карстующиеся породы 2 — некарстующиеся породы; 3 — терригенные породы, играющие роль подземной завесы или барража; 4 — уровень подземных вод в некарстующихся породах; 5 — уровень карстовых вод в верхнем карстовом поле; 6 — то же в нижнем

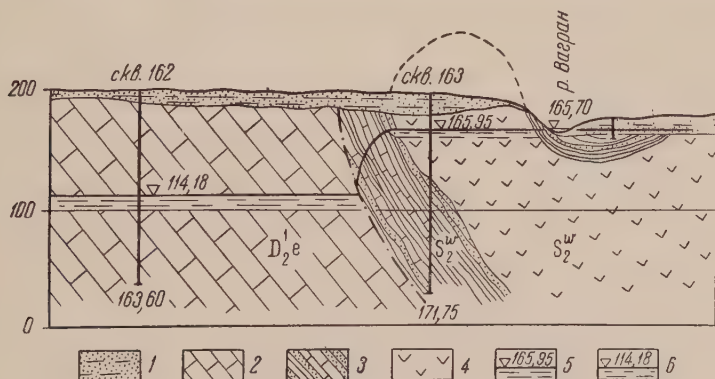


Рис. 4. Перепад уровней подземных вод на границе карстовой области (скв. 162) с некарстовой (скв. 163), образовавшийся в результате шахтного водоотлива. 1 — песчано-глинистые образования; 2 — известняки светлосерые, массивные, закарстованные; 3 — песчаники и сланцы с прослоями известняков; 4 — гиалопилиты и диабазовые порфиристы; 5 — уровень подземных вод в некарстующихся породах по состоянию на 1 марта 1955 г.; 6 — он же в известняках на ту же дату.

(порядка $i \leq 0,01$) образуются в чистых известняках; в известняках же, содержащих прослои песчаников и сланцев, депрессионная воронка развивается значительно более затрудненно (уклоны при этих условиях составляют $i=0,03$ и более). При сравнительно большом количестве прослоев песчаников и сланцев известняки, так же как и подавляющее большинство некарстующихся пород (терригенных, вулканогенных, изверженных и др.), становятся преградой для распространения депрессионной воронки, развивающейся в чистых известняках.

Что касается участков тектонических нарушений, проходящих через обе зоны (карстовую и некарстовую), то они в подавляющем большинстве

случаев, не вносят существенных изменений в гидрогеологический режим карстовых областей. По тектоническим нарушениям типа сбросов карстовые воды могут поступать в некарстующиеся породы и двигаться в них дальше к местам своих разгрузок, но только в том случае, когда зона тектонического нарушения обладает достаточной водоносностью и непосредственно связывается с дренами (долиной реки или другой карстовой областью), могущей принимать движущиеся воды. Во всех же других случаях тектонические нарушения, когда они затухают в пределах некарстующихся пород или теряют в них свою повышенную водоносность, являются только дополнительными дренами и коллекторами, собирающими подземную воду из некарстующихся пород и транспортирующими ее в карстовую область. Движение карстовых вод на больших глубинах в сторону общего регионального стока, повидимому, имеется (и особенно в случаях благоприятных структур), но настолько замедленное, что оно не вносит сколько-нибудь существенных изменений в гидрогеологический режим карстовых областей.

Горно-геологический институт
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
24 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. В. Рыжиков, Тр. Горно-геол. инст. Урал. фил. АН СССР, 21 (1954).

Е. Ф. СТАНКЕВИЧ

**ОБ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ ГИДРОГРАФИЧЕСКОЙ СЕТИ
СЕВЕРО-ВОСТОКА ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ СССР**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 12 XII 1955)

Наиболее распространенной точкой зрения на возраст гидрографической сети северо-востока Европейской части СССР является точка зрения А. Чернова ⁽¹³⁾. Он пишет: «Речная сеть правых притоков, описанных в Большеземельской тундре, начала образовываться после заполнения отрицательных форм рельефа флювио-гляциальными отложениями последнего вюрмского оледенения». На верхней Печоре и Ыльче, по его мнению, «речная сеть начала образовываться после отступления второго (вюрмского) оледенения». Той же точки зрения придерживается Г. П. Софонов ⁽¹⁰⁾, И. И. Краснов ⁽⁵⁾, Ю. А. Ливеровский ⁽⁹⁾, Т. А. Добролюбова ⁽³⁾, Е. Д. Сошкина ⁽³⁾ и др.

В. В. Ламакин ⁽⁷⁾, критикуя положения Г. А. Чернова, предполагает, что возраст речной сети определяется концом последнего оледенения, затившего район.

По данным Н. А. Кулика ⁽⁶⁾, почти весь Печорский край был залит водами трансгрессировавшего полярного океана, оставившего свои осадки на огромной площади. Таким образом, возраст речной сети и возраст песков, отложенных, по мнению Н. А. Кулика, морем, «на всем пространстве от берегов моря до Камского водораздела определяется последней регрессией моря».

Я. С. Эдельштейн ⁽¹⁴⁾ в 1935 г. для района, прилегающего к Белому морю с востока, отмечает, что морские межледниковые отложения (бореальной трансгрессии) приурочиваются к долинам рек, а бореальная трансгрессия носила характер ингрессии. Я. С. Эдельштейн считает, что основные долины были в главных своих чертах заложены еще перед последним оледенением.

Я. Д. Зеккель ⁽⁴⁾ высказал совершенно новую точку зрения. По его мнению «еще до первого (для данной территории) оледенения, быть может, третичный период была заложена основа современной гидрографической сети. Реки тогда имели направление, близкое к меридиональному, и стекали прямо в море. Затем, подпруженные ледником, они значительно изменили свое направление. После отступления ледника реки снова направились на север. И, наконец, позднее и частью послеледниковое поднятие, проявлявшееся сильнее на севере, обусловило их современное, тоже, по видимому, недолговечное направление». Это предположение не имеет никакого обоснования. Имеющиеся факты свидетельствуют против него. Так, четвертичные отложения на большей части площади Большеземельской тундры имеют мощность свыше 100 м ^(5, 10), а современный рельеф не соответствует рельефу кровли коренных пород. Т. А. Добролюбова и Е. Д. Сошкина ⁽³⁾ указывают на несовпадение речных долин современных рек с понижениями доледникового рельефа. Вместе с этим следует отметить, что водоразделы рек Усинского бассейна и рек, текущих непосредственно

в океан, сложены четвертичными отложениями. За недостатком места мы не приводим других доводов против предположения Я. Д. Зеккеля.

В настоящее время уже накоплено довольно большое количество фактов, позволяющих выяснить возраст гидрографической сети и рельефа северо-востока Европейской части СССР. На основании собственных исследований последних лет история развития гидрографической сети этого района мне представляется следующей.

Предпоследнее (максимальное?) оледенение оставило мощную толщу темносерых и синеvато-серых валунных суглинков (морена), а также песков водноледникового происхождения^(10, 11). Мощность пород ледникового комплекса предпоследнего оледенения в районе Воркуты достигает 100 м⁽¹⁰⁾. Аккумулятивный рельеф, созданный этим оледенением, не соответствует рельефу кровли коренных пород. То же самое неоднократно отмечалось и для других, более южных районов СССР⁽²⁾.

У края отступившего ледника предпоследнего оледенения образовалось много крупных и мелких озер, в которых шло отложение ленточных глин и других, близких к ним по составу пород^(8, 11). Озерные котловины впоследствии использовала возникшая заново речная сеть. К местам бывших озер приурочиваются расширения речных долин, отчего последние иногда имеют четковидный характер.

К концу межледникового времени гидрографическая сеть в основном уже была выработана. К началу последнего оледенения на реках было сформировано несколько (не менее двух) аллювиальных террас. Например, в среднем течении р. Воркуты межледниковый аллювий принимает участие в сложении II и III надпойменных террас. Высота бровки II надпойменной террасы над меженным уровнем реки составляет 8—10 м, III надпойменной террасы — до 24 м.

Межледниковый аллювий III надпойменной террасы представлен пылевато-илистыми суглинками, супесями и мелкими, часто глинистыми песками с растительными остатками и тонкими (в 0,02 м) прослоями торфяных перекрытыми галечниками и разнотравными песками с галькой, с костями крупных млекопитающих. Общая мощность аллювия достигает 15—16 м.

По данным спорово-пыльцевых анализов (анализы произведены Р. В. Федоровой и Ю. М. Соловковой) из толщи аллювия III надпойменной террасы р. Сыр-яги можно сделать вывод, что в момент его накопления господствовали лесные ассоциации. Общее количество древесной пыльцы колеблется в пределах 22—37%, причем преобладающей является пыльца березы (крупные фомы), составляющая 72%; на втором месте стоит пыльца мелких форм березы—15—35%; на третьем пыльца ели — 8—20%. Кроме того, имеется незначительное количество пыльцы сосны и ольхи, а также отмечено присутствие пыльцы ореха и ивы (единичные).

Межледниковый аллювий II надпойменной террасы имеет незначительную мощность (3—5 м) и обычно бывает представлен галечниками и песком с галькой. В этих «песчано-гравелистых» отложениях часто встречаются прослойки, сцементированные гидроокислами железа и марганца. Г. П. Софронов⁽¹⁰⁾ считает эти отложения озерными, синхроничными бореальной трансгрессии. Г. А. Чернов⁽¹²⁾ связывает их происхождение с современными процессами, ведущими к выпадению гидроокислов марганца и железа из речных и грунтовых вод. Приуроченность выпавших окислов марганца к наиболее крупнозернистым породам, часто обогащенным валунами, позволяет считать более вероятным предположение о возможности их выпадения на перекатах и быстротоках в условиях сильной аэрации. На выпадении бикарбоната марганца в условиях, подобных только что описанным, указывает А. Г. Бетехтин⁽¹⁾.

Последнее оледенение, имевшее широкое распространение на северо-востоке Европейской части СССР, протекало в иных, по сравнению с предыдущими, климатических условиях и было другого типа. Ледниковый шит предпоследнего оледенения достигал мощности 1—2 км, льды обладали

значительной скоростью и поэтому производили огромную эродирующую и аккумулярующую работу. Во время последнего оледенения ледник, сравнительно с ледником предпоследнего оледенения, был менее мощным, малоподвижным и производил незначительную эродирующую и аккумулярующую работу. В связи с этим никаких принципиально новых изменений в рельефе, в основном сформировавшемся в межледниковое время, не произошло. Обычно морена последнего оледенения имеет незначительную мощность — в 1—2 до 5—7 м⁽¹⁰⁾ и лежит плащеобразно. Она часто опускается в долины рек, где покрывает аллювий III надпойменной террасы и принимает участие в сложении II надпойменной террасы (лежит на межледниковых аллювиальных галечниках и прикрывается поздне- или послеледниковым супесчаным аллювием). Иногда она прослеживается ниже склонов долин крупных ручьев.

Водноледниковые отложения последнего оледенения имеют незначительную мощность и встречаются относительно редко. Это уже отмечалось П. Софроновым⁽¹⁰⁾.

После отступления льдов последнего оледенения реки вновь заняли свои старые долины. В них началось формирование новейших аллювиальных террас.

Таким образом, гидрографическая сеть на северо-востоке Европейской части СССР на территории распространения льдов последнего оледенения была заложена в последнее межледниковое время. Это, конечно, не исключает возможности, что на отдельных участках этой обширной территории может гидрографической сети может оказаться другим (моложе или старше), что будет зависеть от местных условий. Вопросы происхождения гидрографической сети в Приуралье, в области с незначительной мощностью четвертичных пород, в настоящей статье не рассматриваются.

Поступило
22 VI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бетехтин, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1944). ² А. А. Борзов, Изв. зап. МГУ, 23 (1938). ³ Т. Н. Добролюбова, Е. Д. Сошкина, Тр. Ленинградск. геол. гидро-геодез. треста, 8 (1935). ⁴ Я. Д. Зеккель, Изв. ВГО, № 6 (1940). ⁵ И. И. Краснов, Бюлл. КИЧП, № 9 (1947). ⁶ Н. А. Кулик, ДАН, сер. А, № 9 (1928). ⁷ В. В. Ламакин, Бюлл. КИЧП, № 10 (1947). ⁸ В. В. Ламакин, Бюлл. КИЧП, № 13 (1948). ⁹ Ю. А. Ливеровский, Тр. Геоморф. инст., 7 (1933). ¹⁰ П. Софронов, Тр. Инст. мерзлот. АН ССР, 6 (1944). ¹¹ Г. А. Чернов, Тр. Геол. базы АН СССР, 5 (1939). ¹² Г. А. Чернов, Материалы I Геол. конф. Коми АССР, 1943. ¹³ Г. А. Чернов, Тр. Сверн. геол. упр., 14 (1944). ¹⁴ Я. С. Эдельштейн, Геология и полезные ископаемые севера СССР, 1, 1935.

МИНЕРАЛОГИЯ

М. А. РАТЕЕВ и Д. Д. КОТЕЛЬНИКОВ

**О НОВЫХ НАХОДКАХ α -СЕПИОЛИТА В КАРБОНЕ
РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 26 I 1956)

Волокнистая разновидность сепиолита, хорошо различимая под электронным микроскопом, получившая название α -сепиолита, была впервые обнаружена нами в 1951 году в карбонатных породах алексинского горизонта Краснополянской скв. Р-1⁽¹⁾. Прослой α -сепиолита имели здесь мощность до 0,5 м в ассоциации преимущественно с доломитами, с ясными признаками диагенетического происхождения. При дальнейшем изучении глинистых прослоев в разрезе карбона Краснополянской скважины минерал типа α -сепиолита был обнаружен не только в алексинском, но также и в тарусском горизонте серпуховской свиты в интервале 1580—1585,8 м. Происхождение α -сепиолита приурочено здесь к нижней толще тарусского горизонта, представленной переслаиванием глин и доломитов. Глины сепиолитового состава образуют прослой мощностью 0,30—0,40 см. Макроскопически они зеленоватые-серые, пятнистые, восковидные, карбонатные, тонкослоистые и скорлуповатые, легко распадающиеся на тонкие пластинки-скорлупки. Прослой сепиолитовых глин залегает на темноселитовых пелитоморфных, глинистых известняках с тонкорассеянным пиритом и фауной брахиопод. Покрывается этот прослой доломитом пелитоморфной структуры с прожилками и включениями вторичного кварца. Сильная обогащенность силикатным магнием отложений карбона Красной Поляны отмечена нами, начиная с низов алексинского горизонта, в верхнем карбоне, в михайловском горизонте и, наконец, в гжельском ярусе верхнего карбона в зоне *Triticites stuckenbergi* в интервале 560—563 м. Однако, в отличие от прослоев глин из алексинского и тарусского горизонтов, имеющих сепиолитовый состав, глинистые породы других толщ, обогащенные силикатным магнием, имеют состав, иногда приближающийся к палыгорскиту, а в образце из верхнего карбона под электронным микроскопом обнаружены мельчайшие иголки Mg-силиката, аналогично описанному А. Г. Коссовской⁽²⁾.

При электронномикроскопических исследованиях Д. Д. Котельникова в ВНИГНИ волокнистые Mg-силикатные минералы типа сепиолита обнаружены в карбоне в Лысковской и Поречской скважинах (образцы М. Бузиновой), а также в Мелекессе (образцы Л. М. Елиной). В Лысковской скв. № 47 первый прослой, содержащий Mg-силикатный минерал (сепиолит), обнаружен в обр. 218^в в интервале 232—238 м из псевдофузулинового горизонта гжельского яруса (С₃²) в красноцветных пятнистых глинах.

Второй прослой установлен в той же скважине в интервале 219—221 м (обр. 228^с) в подошве пермских отложений, на границе с кровлей псевдофузулинового горизонта. Он залегает на органогенно-детритовых известняках, реже глинистых, с фауной фузулинид, водорослей, брахиопод, криноидей и фораминифер. Литологически прослой, содержащий Mg-силикат, представлен глинистым плитчатым доломитом. Перекрывается он сплош-

ной толщей доломитов, загипсованных в верхней части, с фауной шперинового горизонта в интервале 205—208 м. В аналогичной обстановке обнаружены Mg-силикатные минералы в Порецкой скв. № 1 в интервале 342—355 м, в самых низах зоны с *Triticites montiparus* касимовского яруса (С₃).

Прослой, представленный обр. 41⁶, залегает на фузулиновых и ориногенно-детритовых, часто доломитизированных глинистых известняках, покрываемых доломитами.

В Мелекессе α -сепиолит обнаружен в карбонатных породах кашимовского яруса в образцах № 643 и № 644 в интервале 1114—1120 м, также в ассоциации с доломитами или доломитизированными известняками.

Под микроскопом в шлифах глины сепиолитового состава из тарусского горизонта Красной Поляны сложены массой мелких точечных зерен магнезиального глинистого минерала (сепиолита) с синевато-серой поляризационной окраской и зеленоватой в проходящем свете. На фоне общей глинистой массы видны более крупные зерна карбоната. В иммерсионных препаратах, изготовленных по методу М. Ф. Викуловой, наблюдаются удлиненные, ориентированные, сильно двупреломляющие агрегаты $N_m = 1,507—1,510$.

Образцы сепиолитов из Лысково, Порецкой и Мелекесса имеют близкие оптические свойства. Они обладают ясно выраженной агрегативной поляризацией и $N_m = 1,501—1,504$ для обр. 218⁶ и 41⁶ и $N_m = 1,504 \pm 0,003$ для обр. 228^с. Под электронным микроскопом все исследованные образцы сепиолитов обнаружили спутанно-волокнистые агрегаты, образованные удлиненными пластинками несколько большей ширины, нежели в палеогорскитов (рис. 1, а, б, в, г). Длинные стенки пластинок всегда параллельны, а короткие часто «срезаны» под острым углом. Кру-

Таблица 1

Компоненты	Обр. 2312 Кр. Поляна	Обр. 644 Мелекесс	Обр. 643 Мелекесс	Обр. 218 ^б Лысково
SiO ₂	52,68	53,03	48,53	55,97
Al ₂ O ₃	6,19	3,34	3,44	0,20
Fe ₂ O ₃	0,59	1,29	2,78	0,20
FeO	0,48	0,38	0,43	следы
CaO	—	0,89	—	—
MgO	20,89	23,48	26,03	24,81
Na ₂ O	1,39	1,44	1,61	—
K ₂ O	0,82	—	—	—
H ₂ O ⁺	6,09	7,01	6,94	8,35
H ₂ O ⁻	10,87	9,14	10,24	10,47
Сумма	100,0	100,0	100,0	100,0

тые индивиды имеют более неровные очертания.

Сепиолитовый состав изученных минералов виден и непосредственно из рассмотрения химических анализов, представленных в табл. 1. Химический анализ фр. <0,001 мм обр. 2312 из Красной Поляны выполнен в лаборатории Геологического института АН СССР. Хим. анализы образцов Лысково и Мелекесса, выполненные во ВНИГНИ для исходного материала, не имели определений CO₂, H₂O и H₂O⁻, которые пришлось сделать дополнительно в ГИНе. В табл. дан химический состав сепиолитов после исключения карбонатов путем пересчета по CO₂.

При рассмотрении табл. 1 обращает на себя внимание низкое содержание Al₂O₃. Минимальное значение его, 0,2%, отмечено для обр. 218^б и максимальное — для обр. 2312 из Красной Поляны, где Al₂O₃ достигает 6,19% (частично за счет примеси гидрослюда). Одновременно характерно высокое содержание силикатного MgO (от 20,89% в обр. 2312 до 26,03% в обр. 643 из Мелекесса). Эти особенности типичны для сепиолитов (так как у палеогорскитов, в отличие от последних по данным тех же авторов, процент Al₂O₃ не спускается ниже 9%, а процент MgO превышает 12%).

По содержанию суммарной воды (H₂O⁻ + H₂O⁺) наши сепиолиты, так же как и описанный нами ранее α -сепиолит, более бедны водой, что отмечается и И. И. Гинзбургом для изученных им сепиолитов в срав-

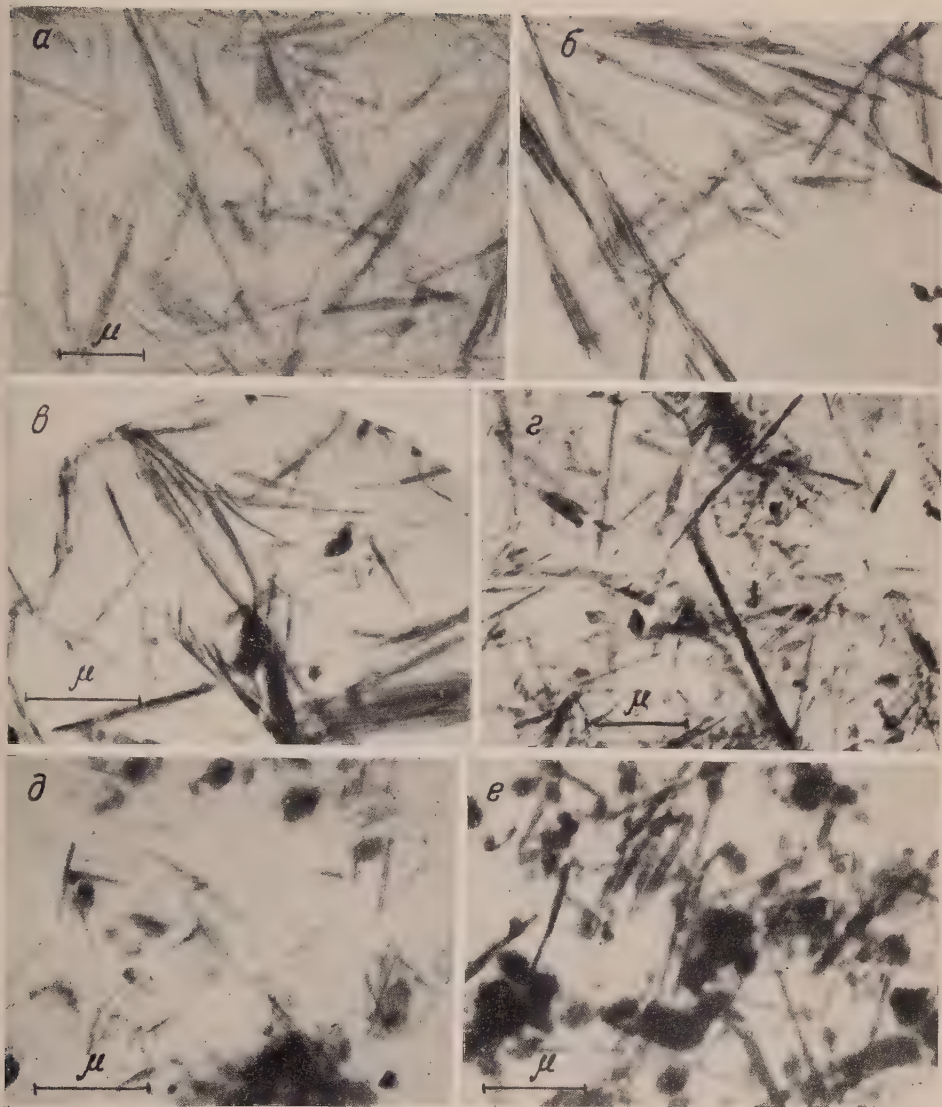


Рис. 1. Электронномикроскопические снимки сепиолитов и игольчатых Mg-силикатных минералов. *а* — Кр. Поляна, обр. 2312; *б* — Лысково, обр. 228с; *в* — Порецкая, обр. 41^б; *г* — Мелекес, обр. 643; *д* — Котельнич, обр. 4; *е* — Солигалич, обр. 68

нии с данными Мижона⁽⁴⁾. Рентгенограмма фр. $< 0,001$ мм обр. 2312 из Красной Поляны по характеру дифракционного комплекса ближе к сепиолиту Урбена⁽⁵⁾. Она имеет очень интенсивную широкую линию $11,3 \text{ \AA}$, типичную по Мижону и Урбену для сепиолитов, но не содержит линии $12,15 \text{ \AA}$, которая указана для сепиолитов Лонгшамбона⁽⁶⁾ и отмечена нами ($12,6 \text{ \AA}$) для α -сепиолита из алексинского горизонта Красной Поляны⁽¹⁾. Можно думать, что очень интенсивное широкое кольцо $11,3 \text{ \AA}$ не менее характерно для α -сепиолитов, чем линия 12 \AA , которая наблюдается не во всех случаях.

Термограмма фр. $< 0,001$ мм обр. 218⁶ из Лысково имеет глубокое провисание или эндотермическую остановку при $110^\circ - 150^\circ$, эндотермическую остановку при $730 - 800^\circ$ и экзотермический пик при 820° , типичные по М. И. Гинзбургу⁽³⁾ для сепиолитов.

Метиленовым голубым сепиолиты окрашиваются по методу Н. Е. Веденеевой⁽⁷⁾ в одном случае (бескарбонатный обр. 218⁶) сразу в травяно-зеленый цвет без добавки KCl, в других — в голубой цвет, меняющийся от KCl на зеленый, как сепиолит И. И. Гинзбурга из Аккермановки. Пальгорскиты по М. Ф. Викуловой⁽⁸⁾ и И. Д. Зхус⁽⁹⁾ окрашиваются этим красителем в фиолетовый и фиолетово-синий цвет, меняющийся от KCl на зеленый.

Распространение магнезиальных глинистых минералов не ограничивается описанными случаями.

Недавно тонковолокнистый минерал пальгорскитового состава был обнаружен под электронным микроскопом И. Д. Зхус⁽⁹⁾ в породах стешевского горизонта в районе ст. Воротынского и у Ржева в строго синхроничных отложениях и идентичных условиях залегания, в 10-метровой толще плитчатых мергелей, глин и известняков, в пунктах, отстоящих на 300 км друг от друга.

Наличие игольчатого Mg-силиката обнаружено в породах карбона в скважине у Котельнича (обр. 4 Т. В. Макаровой, ВНИГНИ). Игольчатый или волокнистый Mg-силикат но с иголками или волокнами более крупных размеров и в более значительном количестве обнаружен в Солигаличе скв. 2-1 в глинистых доломитах и в глинах с доломитами данково-лебединских слоев фаменского яруса. Примесь очень тонких мельчайших иголок Mg-силикатного минерала обнаружена в глинах келловеев из скважины у Сарата Одесской обл. (обр. Т. Т. Радюшкиной, ВНИГНИ), а также в Платово (Ставрополье) в бескарбонатных глинах верхнего майкопа.

Условия нахождения сепиолитовых минералов обнаруживают их ясную связь с доломитами или доломитизированными известняками и относительное обилие их в верхнем карбоне. Обилие здесь Mg-силикатов, так же как в нижнем и среднем карбоне, не случайно, поскольку по А. Б. Ровову⁽¹⁰⁾ доломиты, несмотря на некоторое уменьшение их роли, являются S_1 и S_2 все еще преобладающими породами, а в S_3 и P_1 их преобладание становится еще более резким.

Большой интерес представляет выяснение вопроса о том, в каких условиях образуются в одних случаях сепиолиты, в других минералы пальгорскитового типа, в третьих игольчатая разновидность Mg-силиката. Пока можно лишь сказать, что сепиолиты, повидимому, более ассоциируют с доломитами, окремнением, засушливым режимом, с условиями резко ослабленной механической и интенсивной хемогенной седиментацией, включая процессы диагенеза. Mg-силикаты пальгорскитового типа при



Рис. 2. Термограмма сепиолита, обр. 218⁶

значительном приносе кремнезема, вероятно, как допускает И. Д. Зхус⁽⁹⁾ для серпуховского подъяруса, могут образовываться хемогенно в нормально-морских условиях в мергелях с морской фауной без следов угнетения. Наконец, игольчатая разновидность Mg-силиката, видимо, может возникать как в несколько осолоненных условиях (данково-лебедянские слои Солигалича и др.), так и в условиях преобладания чисто терригенной седиментации (Ипатово), хотя количественное проявление его в последнем случае весьма незначительно.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
23 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Ратеев, ДАН, 96, № 5 (1954). ² А. Г. Коссовская, Тр. ИГН АН СССР, в. 153 (1954). ³ И. И. Гинзбург, И. А. Рукавишникова, Минералы древней коры выветривания Урала, Изд. АН СССР, 1951. ⁴ G. Migeon, Bull. Franç. Min., 59, 6 (1936). ⁵ P. Urban, Recherches pétrographiques et géochimiques sur deux séries de roches argileuses, Paris, 1951. ⁶ H. Lonchambon, Bull. Soc. Franç. Min., 60, 232 (1937). ⁷ Н. Е. Веденеева, Новый метод определения минерального типа глин с помощью органических красителей, 1952. ⁸ М. Ф. Викулова, Метод окрашивания глинистых минералов органическими красителями и его значение при анализе осадочных толщ, 1952. ⁹ И. Д. Зхус, ДАН, 107, № 5 (1956). ¹⁰ А. Б. Ронов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1952).

ПЕТРОГРАФИЯ

Е. И. ТАРАКАНОВА

О КСЕНОЛИТАХ УГЛЯ В ЭФФУЗИВАХ

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 25 I 1956)

Геолого-разведочными работами последних лет на территории северной части Тургайской впадины установлено, что эффузивы слагают фундамент бурогоугольных месторождений Убаганского бассейна нижнеюрского возраста. Эффузивы представлены базальтами и их лавами; они переслаиваются с осадочными породами — песчаниками, алевролитами и аргиллитами. Полная мощность эффузивно-осадочного комплекса не установлена.

Во время полевых исследований летом 1954 г. выяснилось, что эффузивы не только слагают фундамент месторождений, но и прорывают отложения угленосной толщи. В отдельных скважинах, пробуренных в северной части Эгинсайского бурогоугольного месторождения, автор встретил среди базальта ксенолиты угля и прослой вмещающих пород продуктивной толщи. Так; в скважине № 55, в средней части базальтовой залежи (вскрытая мощность базальтовой залежи 230 м) встречены ксенолиты угля размером до 10 см. Интервал мощностью 19,7 м, разделяющий базальтовую залежь от покровных отложений, представлен породами угленосной толщи, главным образом алевролитами и песчаниками.

Уголь ксенолита плотный, черного цвета, с тусклым блеском. Внешние признаки его (главным образом характер отдельности) позволяют установить принадлежность угля к «мощному» пласту Эгинсайского месторождения (рис. 1). Вместе с тем он отличается от неизмененного эгинсайского угля большим удельным весом, большей хрупкостью и наличием по тонким трещинам прожилков базальта.

Как известно, прямое соприкосновение угля с магмой влечет за собой, как правило, изменение углей в сторону их большей углефикации, т. е. приведет к образованию метаморфизованных углей, в частности антрацитов и даже графитов. В особых случаях на контакте угля с магмой образуется природный кокс (^{1,2}). Повышение углефикации внешне проявляется в усилении блеска угля, в понижении его прозрачности в тонких шлифах, а в химическом отношении — в увеличении содержания углерода и понижении выхода летучих веществ.

Тусклый блеск ксенолита угля и полное отсутствие пористости свидетельствуют о том, что захват обломков угля магмой не сопровождался процессом его антрацитизации или коксования. Шлифы, приготовленные из ксенолита угля, прозрачны. По микроструктуре он резко отличается от неизмененного эгинсайского угля. Под микроскопом четко различимы две составные части: уголь и базальт. Уголь состоит из мелких обрывков растительных тканей бурого, участками темнобурого цвета. В промежутках между обрывками растительных тканей наблюдаются групповые скопления мелких телец светложелтого цвета, правильной круглой формы (рис. 2). Базальт в тонком шлифе состоит из стекловатого базиса, заключающего в себе довольно крупные призматические кристаллы плагиоклаза с хорошо выраженным двойниковым строением (рис. 3). По составу плагиоклаз принадлежит к лабрадор-битовниту.

Микроскопическое изучение ксенолита угля выявило особенности, резко отличающие его от нормального угля. К ним относятся: сильное раздробление вещества угля и образование большого количества мелких сферических телец. Прозрачность обрывков растительных тканей указывает на то, что воздействие магмы на уголь не приводило к повышению его углефикации.

Химические анализы неизмененного эгинсайского угля и ксенолита подтвердили резкое различие их состава (табл. 1)*.

Таблица 1

	W ^л	A ^c	V ^г	S ^c	C ^л	C ^г	H ^л	H ^г	Q ^c	Q ^г
	в процентах								в калориях	
Неизмененный уголь	10,66	6,56	48,47	1,77	59,98	71,87	4,06	4,87	6260	6704
Ксенолит угля	7,82	88,70	97,90	1,13	3,00	43,40	0,77	11,13	Не загорается	

Эгинсайский бурый уголь малозолен и имеет высокую теплотворную способность, уголь же ксенолита, наоборот, характеризуется очень высокой зольностью. Выход летучих веществ из ксенолита очень высокий, содержание углерода низкое. Эти данные говорят в пользу отсутствия углефикации ксенолита.

На основании изложенного можно прийти к выводу, что в рассматриваемом случае имел место захват обломков угля магмой и что ксенолиты представляют собой сильно измененный уголь, испытавший на себе не только термальное действие, но и изменение состава угля.

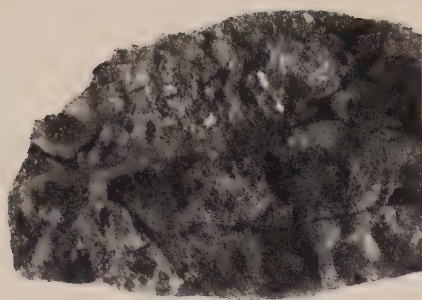
Горно-геологический институт
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
15 X 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Жемчужников, Общая геология ископаемых углей, 1948, стр. 231.
- ² Ю. А. Жемчужников, Изв. АН СССР, сер. геол. № 151 (1952)

* Анализ угля выполнен в Центральной химической лаборатории Уральского геологического управления.



0 1 2 3 см

Рис. 1. Ксенолит угля. На поверхности излома угля видны включения базальта

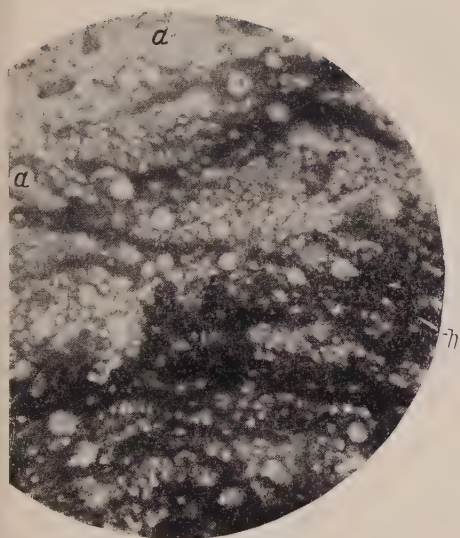


Рис. 2. Микроструктура угля ксенолита. *h* — обрывки растительных тканей, *a* — тельца сферической формы. 200 ×, николи ||

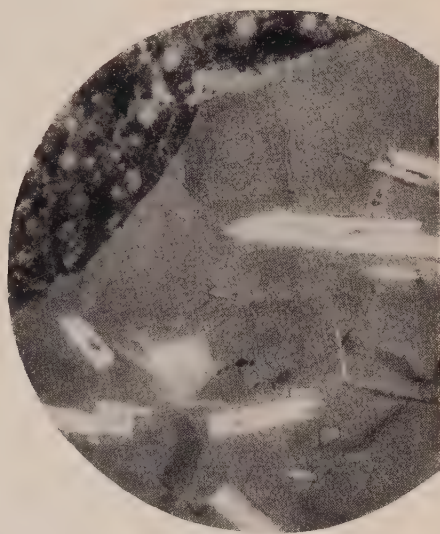


Рис. 3. Базальт (серое) в контакте с углем. Кристаллы плагинклаза (белое) в стекловатой основной массе. 200 ×, николи ||

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ЭПИДЕРМИСА КОЖИ ЧЕЛОВЕКА

(Представлено академиком Л. А. Орбели 21 X 1955)

Эпидермис кожи человека являлся на протяжении последнего столетия предметом многочисленных исследований (¹⁻¹⁵). Однако до настоящего времени существуют значительные расхождения по всем основным вопросам его морфологии. Мы полагаем, что главная причина этих расхождений обусловлена тем, что большинство исследований проведено при помощи светового микроскопа, обладающего недостаточной разрешающей силой.

Первое значительное исследование кожи при помощи электронного микроскопа принадлежит Пизу, который применил разработанный им совместно с Бэйкером метод сверхтонкой резки (^{16,17}). Пиз утверждает, что клетки герминативного слоя покрыты плазматической оболочкой, и отрицает на этом основании наличие межклеточных пространств, которые, по его мнению, являются подоболочечными, т. е. внутриклеточными. Тоннофибриллы он рассматривает как продукт фиксации. Он считает, что узелки Биццочеро возникают из пигментных зерен. Сходные представления можно найти в работе Сельби (²⁰).

С этими положениями, однако, трудно согласиться.

Для изучения субмикроскопического строения эпидермиса кожи человека автор настоящего сообщения применил разработанный им метод сверхтонкой резки (¹⁸). Изучалась кожа человека с различных частей поверхности тела (взятая при оперативном вмешательстве) — со спины, волосистой части головы, ягодичной области и др. Наилучшие результаты нам удалось получить при изучении кожи уха, что, как мы полагаем, обусловлено небольшой толщиной кожи в этой области, вследствие чего фиксирующая жидкость быстро и равномерно пропитывает все слои.

Для фиксации был применен 10% формалин. Мы не можем согласиться с Паладе (¹⁹) и другими авторами, которые утверждают, что осмиевая кислота в буферном растворе имеет преимущества перед другими фиксирующими веществами. Наши наблюдения показывают, что буферные фиксирующие растворы с $pH > 7$ извлекают из тканей многие вещества и в особенности белки до того, как наступила фиксация. Вопрос этот требует дальнейшего выяснения. Для исследования был использован микроскоп ЭМЗ.

Здесь мы коснемся лишь основных слоев эпидермиса: герминативного и зернистого.

Как видно из рис. 1, клетки герминативного слоя, прилегающего к соединительнотканному слою, вытянуты в направлении, перпендикулярном к поверхности. Длина их 15—20 μ , ширина 5—6 μ . Ядро имеет овальную форму. Длина его 5—7 μ , ширина 3,5—4 μ . Содержимое ядра представляется состоящим из мельчайших зерен, большинство которых не превышает 0,02 μ . Более крупные зерна имеют в поперечнике 0,05—0,06 μ . Таким образом, зернистости описываемых ядер находятся за пределами разрешения светового микроскопа. Все эти зерна соединены одно с другим посредством тончайших нитей, образуя сложнейшую систему. Нередко можно видеть мельчайшие зерна, следующие одно за другим и образующие цепочки или

палочковидные образования, напоминающие по плану строения субмикроскопические хромозомы. В ядрах содержится одно или несколько ядрышек, размеры которых могут доходить до 1μ . Вокруг ядрышек более светлая зона, отличающаяся от окружающего вещества ядра тем, что в ней содержится меньше зерен. Края ядрышка зазубрены. При помощи этих зубцов ядрышко находится в органической связи с окружающей ядерной сетью. Часто можно видеть картины, указывающие на деление ядрышек, а также на их выход из ядра, и картины, указывающие на прямое деление самих ядер, что в свое время отметил Патцельт⁽¹¹⁾. Толщина оболочки ядра колеблется от $0,1$ до $0,03\mu$. В ряде мест можно видеть, что оболочка ядра составлена из образований палочковидной формы, расположенных поперечно. Не подлежит сомнению, что подобные ядра по светооптической картине должны были бы быть отнесены к типу гомогенных ядер.

Протоплазма рассматриваемых клеток построена, в основном, из тончайших волокон и зерен. Толщина большинства волокон колеблется от $0,02$ до $0,01\mu$, т. е. находится далеко за пределами разрешения светового микроскопа. Можно видеть, что зерна вместе с волокнами образуют одну органическую систему. Зерна являются как бы центрами, от которых в разные стороны отходят тончайшие волокна, соединяющиеся с такими же волокнами, отходящими от соседних зерен. В результате этого возникают сложные системы, которые могут быть отграничены от таких же соседних систем посредством более толстых волокон. Кроме тончайших волокон, в теле эпителиальных клеток видны более толстые волокна, которые могут быть в пределе разрешения светового микроскопа. Наиболее толстые волокна последнего вида должны быть рассматриваемы как волокна Герксгеймера. Волокна Герксгеймера, как это видно на средней клетке, выходят из базальной части ее и направляются отсюда в разные стороны. Нередко эти волокна располагаются в непосредственном соседстве с ядром, как это видно на правой клетке. Тонкие и толстые волокна соединяются в одну систему. Левая нижняя клетка находится в состоянии дегенерации, о чем свидетельствуют сморщенное уплотненное ядро и наличие в клетке обширной полости и мелких вакуолей в остальной части, протоплазмы, видимой в верхней части клетки. Таким образом, рассматриваемый снимок показывает, что явления дезинтеграции клеток начинаются уже в самых глубоких слоях герминативного слоя эпидермиса.

Межклеточные щели и межклеточные мостики хорошо видны на наших препаратах, вопреки утверждению Пиза⁽¹⁶⁾. На рис. 2 хорошо видны межклеточные мостики и расположенные в них узелки Биццоцери. Рассматриваемые узелки не всегда располагаются посередине межклеточных мостиков. Они могут находиться в любом месте — ближе то к одной, то к другой клетке. Никакой плазматической пленки, которая разделяла бы межклеточные пространства на две части, на этом снимке, равно как и на многочисленных других, имеющих в нашем распоряжении, обнаружить не удается. Следует отметить, что густота расположения межклеточных мостиков неодинакова в разных местах клетки: в одних местах они располагаются сравнительно редко, и промежутки между ними сравнительно широки, в других местах они располагаются так густо, что узелки как бы соприкасаются одни с другими. В последнем случае создается впечатление, что местами одна клетка отделяется от другой непрерывным слоем вещества, что может дать повод к представлению об оболочке. Однако при внимательном рассмотрении наших снимков такую точку зрения следует признать ошибочной. Ошибочно также мнение, что межклеточные мостики покрыты слоем недифференцированной протоплазмы, переходящей на них с поверхности тела клеток, которые этими мостиками соединяются. На наших снимках такого слоя на межклеточных мостиках обнаружить не удается. Эти мостики вступают в тела соединяемых ими клеток, где продолжают в волокна протоплазмы самих клеток, что хорошо видно на рис. 2 и на многочисленных других снимках, имеющих в нашем распоряжении. Нередко можно

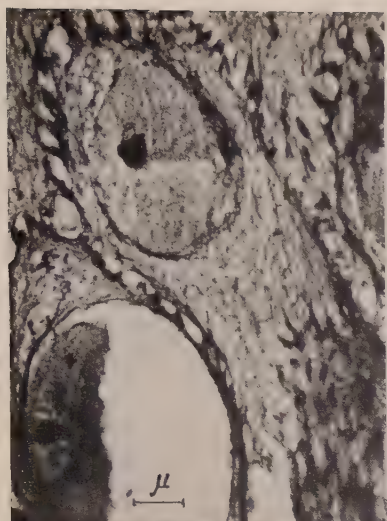
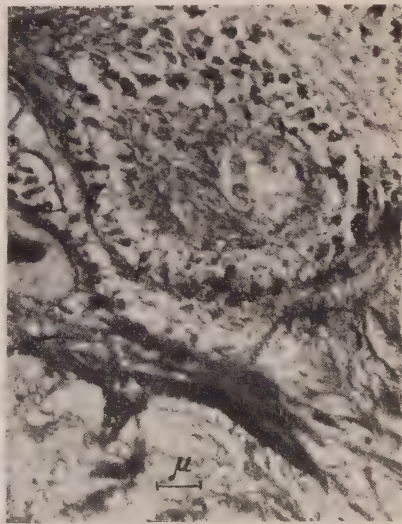


Рис. 1. Герминативный слой эпидермиса, непосредственно прилегающий к соединительнотканному слою



Рис. 2. Шиповатая клетка герминативного слоя эпидермиса



a

б

Рис. 3. *a*—зернистый слой эпидермиса, *б*— зернистый слой эпидермиса. Зернистость выражена резче, чем на рис. 3*a*

видеть, что межклеточный мостик, связанный с одним узелком, содержит два или более волокон, каждое из которых продолжается в отдельное внутриклеточное волокно. В других случаях сравнительно толстый межклеточный мостик вблизи поверхности клетки делится на несколько ветвей, каждая из которых продолжается в теле клетки в отдельное волокно. На наших снимках видно, что волокна, входящие в состав протоплазмы клеток эпидермиса, не имеет однородного строения: они состоят из чередующихся более темных и более светлых участков, и, следовательно, имеют периодическое строение.

Представление о субмикроскопическом строении зернистого слоя можно получить из рис. 3 а, хотя одним этим полем зрения далеко не исчерпывается все многообразие структурных особенностей, которое обнаруживается в этом слое при помощи электронного микроскопа. Среди особенностей, характеризующих этот слой, можно отметить следующие: ядро клеток в глубоком уровне, прилежащем к герминативному слою, еще хорошо заметно, в то время как в более поверхностных уровнях часто встречаются клетки, у которых ядро обнаружить не удастся. Волокнистое строение протоплазмы начинает сглаживаться, и протоплазма становится более гомогенной. Наряду с этим, часто встречаются клетки, у которых тонкая волокнистость протоплазмы заменяется более грубой волокнистостью и ядро становится бесструктурным, плотным. Наиболее значительные изменения происходят здесь в межклеточных промежутках. Клетки начинают отодвигаться одна от другой, между ними появляются более толстые волокна, которые, прилегая местами тесно друг к другу, образуют плотные темные тяжи, расположенные между отдельными клетками. Наиболее характерным для этого слоя, как известно, является наличие в протоплазме зерен кератогиалина. На рис. 3 а видно, что в межклеточных промежутках, помимо узелков Биццоцери, появляется большое количество зерен, морфологически сходных с этими узелками, но располагающихся на разных уровнях. Можно видеть (рис. 3 а, верхняя клетка), что многие зерна лежат не в межклеточных промежутках, но в самом клеточном теле. В других местах наряду с более крупными зернами, в межклеточных промежутках в теле клеток, а также на поверхности клеток располагаются более мелкие зерна. Кроме того, в теле нижней клетки видно круглое образование со сложным внутренним строением, соответствующее, очевидно, клеточному центру, описываемому в светооптической гистологии.

На рис. 3 б изображена клетка, в которой процесс озернения протоплазмы пошел значительно дальше; зерна, подобные вышеописанным, заполняют здесь большую часть протоплазмы. Межклеточные промежутки мало заметны или совсем сглажены. Обращает на себя внимание то, что в области протоплазмы, непосредственно прилегающей к ядру, зерен мало или их нет совсем. Наряду с этим, между клетками появляются более мощные волокна и их пучки. Эти данные говорят против мнения тех авторов, которые считают, что ядро причастно к образованию зерен кератогиалина.

Таким образом, наличие плазматической оболочки у клеток герминативного слоя нашими исследованиями не подтверждается.

Равным образом не подтверждается мнение, что межклеточные мостики покрыты слоем недифференцированной протоплазмы, переходящей на них с поверхности эпителиальных клеток или являющейся продолжением оболочки этих клеток.

Наши данные находятся в согласии с литературными сведениями о тоннофибриллах и волокнах Герксгеймера, однако необходимо отметить что преобладающее количество волокон, входящих в состав протоплазмы эпителиальных клеток эпидермиса человека, находится за пределами разрешения светового микроскопа.

Следует считать ошибочной точку зрения тех авторов, которые рассматривают волокнистые структуры протоплазмы клеток эпидермиса

как артефакт фиксации, не имеющий своего эквивалента в живом состоянии. Наличие столь сложной системы волокон в клетках эпидермиса, обнаруживаемой на фиксированных препаратах при помощи электронного микроскопа, хорошо согласуется с фактом высокой механической прочности эпидермиса — способности его противостоять значительным деформирующим механическим воздействиям.

Государственный психоневрологический институт
им. В. М. Бехтерева

Поступило
21 X 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. N. Anitschkow, Zs. f. Patholog., 6, 335 (1911). ² G. Bizzozero Moleschott's Untersuch., 3, 57 (1870). ³ A. Blaschko, Arch. f. mikr. Anatom., 30, 493 (1887). ⁴ W. Flemming, Anat. Hefte, 6 (1896). ⁵ K. Herxheimer, Arch. f. Derm. u. Syph., 21, 645 (1889). ⁶ H. Hoepke, Möllendorff Handb., 3, 1, 1927. ⁷ A. Kölliker, Handb. d. Gewebelehre, 1889. ⁸ W. Kollossow, Arch. f. mikr. Anat., 52, 1 (1898). ⁹ F. Kromayer, Arch. f. Derm. u. Syph., 22, 87 (1890). ¹⁰ J. Martinotti, Zs. f. wiss. Mikroskop., 41, 202 (1934). ¹¹ W. Patzelt, Zs. f. mikr. anat. Forsch., 5, 371 (1926). ¹² H. Rabl, Arch. f. mikr. Anat. u. Entw., 48, 430 (1896). ¹³ E. Ranvier, C. R., 88, 89 (1879). ¹⁴ P. Unna, Berlin. klin. Wochenschr., 58, 272 (1921). ¹⁵ F. Widenreich, Arch. f. mikr. Anat., 56 (1900); 57 (1901). ¹⁶ D. Pease, Am. J. Anat., 89, No. 3, 469 (1951). ¹⁷ D. Pease, R. Baker, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 67, No. 7, 470 (1951). ¹⁸ Л. С. Гольдин, Я. Ю. Комиссарчик, ДАН, 95, № 1 (1954). ¹⁹ G. Palade, J. Exp. Med., 95, No. 3, 285 (1952). ²⁰ C. C. Selby, J. Bioph. a. Biochem. Cytol., 1, No. 5, 429 (1955). ²¹ S. Lewis, C. Pomerat, D. Ezell, Anat. Rec., 104, 487 (1949). ²² R. Chambers, G. Rönyi, Am. J. Anat., 35, 385 (1925).

ГИСТОЛОГИЯ

Л. Б. ЛЕВИНСОН и М. И. ЛЕЙКИНА

**МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ И ГИСТОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ И ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НЕРВНЫХ КЛЕТОК ЭМБРИОНА
КУРИЦЫ НА РАЗНЫХ ЭТАПАХ РАЗВИТИЯ**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 29 I 1956)

Цель настоящего исследования — разработка вопросов функциональной гистохимии нервной системы.

В гистохимии характерна тесная и неразрывная связь биохимии и морфологии, поскольку изучение распределения химических веществ в клетках и их обмена при помощи гистохимических методов всегда связано с определенными микроморфологическими элементами: клетками, их видами и включениями, промежуточными веществами и т. п.

Особенно важно гистохимическое изучение нервной системы, поскольку в ее малых объемах, доступных для исследования, располагается большое количество функционально отличных элементов (различные нейроны, клетки и промежуточное вещество нейроглии, нервные волокна, кровеносные сосуды), и без применения гистохимических методов чрезвычайно трудно, а во многих случаях и невозможно, выявить биохимические процессы, связанные с определенной специфической функцией.

Задачей функциональной биохимии является изучение связи между биохимическими функциями организма и особенностями обмена (1, 4, 10). В гистохимии в большой степени дисциплина морфологическая, считаем, что основной задачей функциональной гистохимии является выявление конкретных связей и взаимоотношений между изменением формы, биохимическими процессами и специфической деятельностью тех или иных микроскопических структурных элементов организма.

Объектом нашего исследования служили чувствительные клетки спинного ганглия и моторные клетки передних рогов спинного мозга эмбриона курицы на 6, 7, 8, 9 день инкубации.

Мы исходили из того, чтобы в процессе зародышевого развития центральной нервной системы, в частности системы спинного мозга позвоночных животных, в том числе и птиц, может быть выделен ряд функциональных этапов. Вначале клетки нервной трубки не связаны еще своими отростками с другими органами и тканями, затем эфферентные отростки ряда клеток дорастают до иннервируемого субстрата и начинают осуществлять специфическую функцию, наконец, образуются рефлекторные дуги, совершаются рефлекторные движения организма и т. д., чувствительные и моторные клетки начинают взаимосвязанно функционировать. У разных животных, это, по видимому, происходит на разных этапах морфогенеза (2, 3).

Комплексное изучение морфологии и гистохимии нервных клеток в так называемых переломных моментах функционирования нервной системы в процессе развития организма, когда изменяется характер функционирования тех или иных нейронов, может позволить приблизиться к выяснению конкретных взаимосвязей и взаимоотношений формы, функции и обмена нервных

клеток в развитии организма. Исследователь получает возможность звать «эксперимент, поставленный самой природой».

Мы изучали шейное утолщение спинного мозга и соответствующие ганглии куриных эмбрионов породы белый леггорн на 6, 7 день инкубации, так как на 7 день развития, как показал А. А. Е⁽²⁾, начинаются рефлекторные движения зародыша, образуются рефлексные дуги.

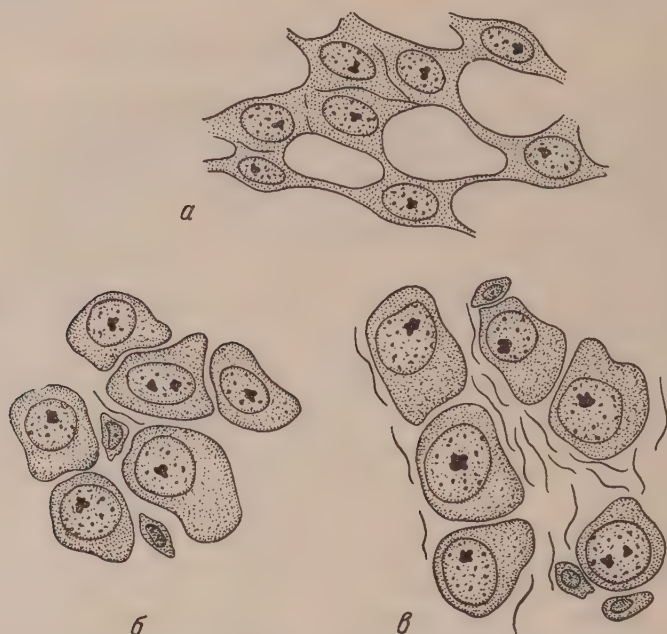


Рис. 1. Спинальный ганглий эмбриона курицы, шейный отдел. а — на 6, б — на 7 и в — на 8 день зародышевого развития. 10% формалин, метиловый зеленый и пиронин. Об. 90×, ок. 10

Материал фиксировался смесями Шабдаша (нейтральной), Хелли формалином, 10% кислым формалином, спиртом с формалином (9 : 1), препараты окрашивались метиловым зеленым и пиронином, по Маллори, гематоксилином по Гейденгайну, серебрились по Футу. Проводились реакции на аргинин по Серра, диазореакция на гистидин, на гликолиз по Шабдашу.

Моторные клетки передних рогов спинного мозга в шейном утолщении формируются у эмбриона курицы на 4 день развития⁽⁵⁾. Окончательное формирование чувствительных нейронов в спинальном ганглии начинается только на 7 день развития. Именно в это время нервные клетки, которые до этого были связаны своими отростками, высвобождаются из синцитиальных связей и происходит формирование нейронов (рис. 1). На 6 день мезенхима вокруг ганглия уплотняется и начинается образование капсулы. В ней постепенно формируются ретикулиновые волокна (рис. 2). На 7 день зародышевая соединительная ткань с ретикулиновыми волокнами (черными после серебрения по Футу и красными после окраски по Маллори) начинает проникать внутрь ганглия и постепенно образуются капсулы вокруг отдельных клеток (рис. 2). Обособление клеток и формирование капсул идет с вентральной и вентрально-латеральной части ганглия в направлении к дорзальной. На 8 день капсулы видны уже почти вокруг нервных клеток (рис. 2). На 9 день уже происходит коллагенизация ретикулиновых волокон.

Итак в связи с образованием рефлекторной дуги происходит изменение морфологии спинального ганглия, переход от синцитиального

к клеточному, формирование соединительнотканых капсул во-
всей нервной клетки.

Шабдаш⁽⁹⁾ установил наличие гликогена в моторных и чувст-
ных нервных клетках ряда млекопитающих животных. Пользуясь
микротомом, нам удалось выявить гликоген в цитоплазме аналогичных
клеток эмбриона курицы. На 6 день инкубации реакция на гликоген сла-
бая, на 7 день интенсивность реакции в обоих типах клеток резко воз-
растает, что указывает на увеличение концентрации гликогена в цито-
плазме. На 8 день интенсивность реакции не меняется.

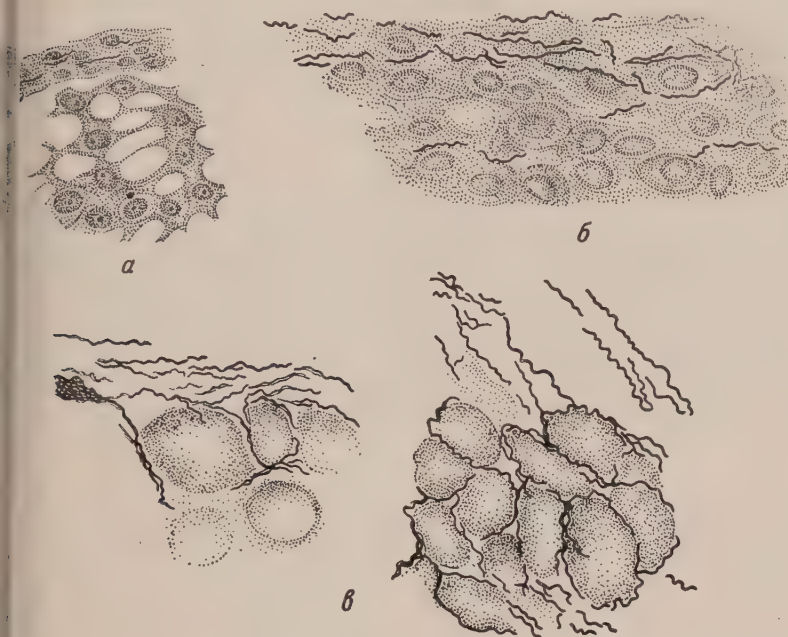


Рис. 2. Спинальный ганглий эмбриона курицы, шейный отдел.
а — на 6, б — на 7 и в — на 8 день зародышевого развития. 10% фор-
малин, серебрение по Фулу. Об. 90 \times , ок. 10

нервных клетках спинального ганглия концентрация гликогена всег-
да выше, чем в двигательных клетках передних рогов спинного мозга.
Видно, что концентрация гликогена в разных чувствительных клетках
спинального ганглия различна. Аналогичное явление описывает А. Л. Ша-
бдаш в спинальных ганглиях взрослых млекопитающих животных⁽⁹⁾.
Результаты гистохимических реакций на аминокислоты аргинин и гистидин дали
следующие результаты: на 6 день инкубации интенсивность реакции на
гистидин в моторных и чувствительных клетках сравнительно невелика,
на 7 день концентрация гистидина в тех и других клетках резко увели-
чивается, сохраняясь на 8 день на уровне 7 дня.
Интенсивность реакции на аргинин, достаточно слабая на 6 день,
на 7 и 8 день развития на том же уровне.
Таким образом, на 7 день развития зародыша курицы в связи с изме-
нением функционального состояния чувствительных и двигательных кле-
т системы спинного мозга и формированием рефлекторной дуги происхо-
дит не только морфологическая, но и биохимическая перестройка этих
клеток: они получают способность откладывать в своей цитоплазме боль-
шое количество гликогена, изменяется качество белков протоплазмы в свя-
зи с относительным увеличением концентрации гистидина.
В заключение, следует обратить внимание на то, что чувствительные и
моторные клетки гистохимически отличаются друг от друга на всех изу-
ченных стадиях развития.

ченных стадиях развития. Выше была описана различная интенсивность реакции на гликоген, в чувствительных и моторных клетках, интенсивность реакции на гистидин на 7 и 8 день в чувствительных клетках (с чем в моторных. А. Л. Шабадаш и Г. И. Роскин с сотр. (6-9) установили различия между моторными и чувствительными клетками различия по некоторым гистохимическим показателям у ряда взрослых млекопитающих животных. Наши данные показывают, что эти отличия характерны не только для взрослых млекопитающих животных, но и для развивающихся эмбрионов курицы.

Эти данные должны послужить в дальнейшем материалом для изучения функциональной цитохемоархитектоники спинного мозга.

Биолого-почвенный факультет
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Е. Владимиров, Функциональная биохимия мозга, 1954.
- ² А. Л. Шабадаш, Л. О. Хов, Закономерности онтогенеза нервной деятельности, 1951.
- ³ Е. И. Калинин, Автореферат диссертации, Л., 1952.
- ⁴ А. В. Палладин, Биохимия нервной системы, 1954.
- ⁵ Ramon y Cajal, Anat., Anz. 5, 609, 613 (1890).
- ⁶ Г. И. Роскин, 97, № 4 (1954).
- ⁷ Г. И. Роскин, А. А. Жирнова, М. В. Шорникова, 96, № 4 (1954).
- ⁸ Г. И. Роскин, М. В. Шорникова, ДАН, 93, № 2 (1954).
- ⁹ А. Л. Шабадаш, Проблемы гистохимического исследования гликогена нервной системы, 1949.
- ¹⁰ В. А. Энгельгардт, Науч. сессия, посвященная 100-летию со дня рождения И. П. Павлова, Стенограф. отчет, 1950, стр. 387.

Н. И. ГОРЫШИН

**ФОТОПЕРИОДИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ КОЛОРАДСКОГО ЖУКА
(LEPTINOTARSA DESEMLINEATA SAY)**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 30 I 1956)

Осенняя диапауза у насекомых сопряжена с важными изменениями физиологии обмена веществ и требований организма к условиям среды, способствующими существованию вида в осенне-зимний период. Поэтому выявление причин, управляющих диапаузой вредных насекомых, имеет большое практическое значение для прогноза их развития и динамики численности, а также для рационального планирования защитных мероприятий. Возможность управления диапаузой колорадского жука в лабораторных условиях имеет и методическое значение в экспериментальной работе с объектом.

До сих пор причины, вызывающие осеннюю диапаузу у колорадского жука, не выяснены достаточно, а имеющиеся в литературе данные по этому вопросу противоречивы. Одни авторы высказывали мнение, что диапауза колорадского жука определяется общей депрессией организма, возникающей под влиянием неблагоприятных условий, в частности осеннего похолодания (3). Другие, отмечая сезонную приуроченность диапаузы, вместе с тем показывают, что активность жука не является функцией температуры (2, 4). Имеются данные, показывающие влияние света на диапаузу колорадского жука (5). С другой стороны, Фабер полагает, что свет действует непосредственно на жука, а через кормовое растение (3).

Анализ имеющихся в литературе фенологических данных свидетельствует о сезонной приуроченности диапаузы у колорадского жука. Это позволяет предположить, что она возникает под влиянием закономерно изменяющихся в течение сезона факторов внешней среды.

В настоящей работе изложены предварительные результаты исследования влияния длины дня на развитие и диапаузу колорадского жука и действия этого фактора с условиями температуры и питания. Опыты проводились летом 1954 г. в специальных фототермостатах. Длительность освещения регулировалась автоматически.

Исходным материалом для наших опытов были кладки яиц, полученные от жуков, собранных в природе летом 1954 г. Воздействию экспериментальных условий подвергались личинки и имаго. Корм менялся ежедневно.

Задачами первых опытов было изучение фотопериодической реакции колорадского жука. Опыты велись при температуре 25° и продолжительности светового дня 0, 12, 14, 15, 16, 17, 18 и 24 час. в сутки. Кормом для личинок служили свежие листья картофеля сорта Аккерзеген. В качестве основного итога в каждой серии учитывались процент ухода жуков в диапаузу и интенсивность яйцекладки у активных жуков.

Молодые жуки появились во всех сериях в период с 10 по 15 августа и сразу приступили к активному питанию. В дальнейшем поведение жуков в разных сериях стало резко различным (рис. 1).
В условиях короткого дня — 16 и менее часов освещения в сутки —

наблюдался дружный уход жуков в диапаузу: уже к 30 августа почти жуки зарылись в песок на дне садков. При длинном дне — 17 и света в сутки — диапауза наблюдалась лишь у единичных особей, в то как остальные жуки через 5—7 дней после отрождения приступили к ржению. Следует отметить, что яйцекладка у молодых жуков, возных в условиях длинного дня, была очень интенсивной и длилась с, пенным угасанием до глубокой осени. 16 час. освещения дали промелый результат — около 34% диапаузирующих жуков.

При непрерывном освещении (24 часа) процент диапаузы по сран с серией 17—18 час. света в сутки повысился. Это объясняется, повму, тем, что биологическая реакция на длину дня является наиболее

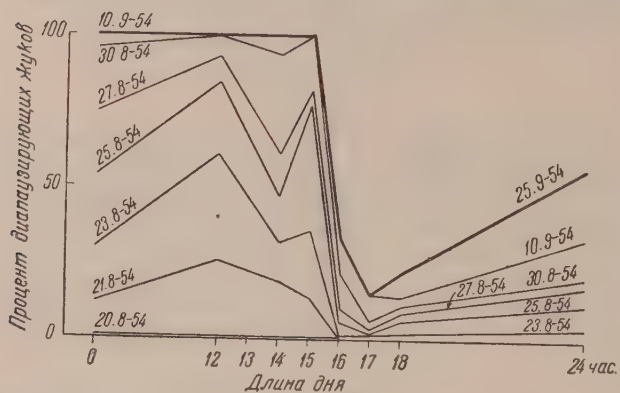


Рис. 1. Динамика ухода в диапаузу колорадского жука при воспитании личинок в разных световых условиях. На кривых — даты учета диапаузирующих особей

гие насекомые умеренных широт, обладает четко выраженной периодической реакцией, регулирующей наступление у него диапаузы. Длина дня, при которой происходит переход от активного развития к развитию с диапаузой (критическая длина дня), составляет при 25° несколько менее 16 час. в сутки.

Но длина дня является точным астрономическим фактором и не может объяснить изменений сроков ухода жуков в диапаузу, наблюдающихся в разные годы. В наших предварительных опытах было исследовано отношение светового и температурного факторов в регулировании диапаузы у колорадского жука, причем критерием для оценки влияния температуры на фотопериодическую реакцию вида служило изменение критической длины дня.

Опыты показали, что с повышением температуры, при которой происходит развитие жука, критическая длина дня фотопериодической реакции имеет тенденцию к уменьшению. Так, при температуре 25° процент диапаузирующих жуков составлял при 16 час. света в сутки 34%, а при 15° — 100%; при температуре же 28°, соответственно, 9 и 85% и лишь при 14° освещения — 100%. Таким образом, изменение температуры всего на 1° заметно отражается на характере фотопериодической реакции жука и на критической длине дня.

Как нами было выяснено в опытах с совками *Acronicta rumicis* и *Chloridea obsoleta* Fab., критическая длина дня у этих видов изменяется примерно на 1 час при изменении температуры на 5° (в пределах оптимальных температур). Можно ожидать, что и у колорадского жука соотношения будут близкими.

Экологическое значение указанных соотношений определяется тем, что изменение критической длины дня на 1 час соответствует почти месячному изменению длины дня в осенний период в природе.

Следует заметить, что подготовка жука к диапаузе в период преддиапаузы

питания завершалась при температуре 28° быстрее, чем при 25°. Поэтому, изменение обмена веществ в сторону подготовки диапаузы оказалось, в основном, длиной дня, а повышение температуры лишь способствовало развитию в этом направлении.

Помимо того что влиянию качества корма и в частности сезонного из-менения растений, на развитие и диапаузу жука придается большое значение, представлялось интересным выяснить также влияние этого фактора совместно с условиями освещения. Опыты были начаты в начале сентября 1954 г. В качестве корма выбраны три сорта картофеля, устойчивых к колорадскому жуку по данным лабораторного испытания

различной: на *S. tuberosum* (сорт Аккерзеген), смертность личинок составляла до 10%, на *S. tuberosum* × *S. tuberosum* × дикой картофель — около 10%; на *S. gibberulosum* — 10—95%. В опытах личинки и жуки воспитывались на каждом корме параллельно в длинном (18 час. освещения в сутки) и коротком (12 час. света) дне. Результаты опытов приведены на рис. 2. Оценить влияние условий освещения и режима освещения на развитие колорадского жука, следует отметить, что в условиях короткого дня все жуки уходили в диапаузу независимо от качества

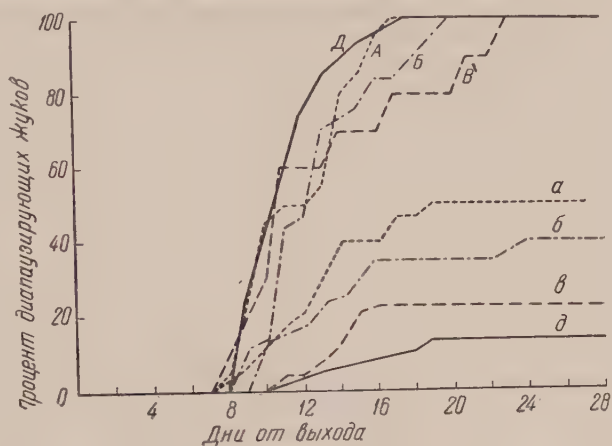


Рис. 2. Влияние качества корма на развитие и диапаузу колорадского жука в условиях длинного и короткого дня. А, а — корм для личинок и жуков — гибрид *S. tuberosum* × дикой картофель; Б, б — корм — *S. tuberosum*, сорт Аккерзеген; В, в — корм *S. gibberulosum*; Д, д — корм — молодой картофель сорта Аккерзеген; А, Б, В, Д — серии, проведенные при длине дня 18 час.; а, б, в, д — серии, проведенные при длине дня 12 час.

корма. Влияние корма сказалось лишь на длительности подготовки к диапаузе: на благоприятном корме жуки быстрее завершали питание и уходили в почву (кривые А и Б), чем на неблагоприятном (кривая В). В условиях длинного дня (18 час. освещения) наблюдается частичный уход в диапаузу на всех трех видах корма, причем скорость подготовки и процент ухода в диапаузу были больше на благоприятном корме (кривые А, Б), чем на диком (кривая в).

Сравнение динамики ухода в диапаузу жуков, воспитанных на молодом картофеле сорта Аккерзеген (в июле — начале августа) и на этом же сорте картофеля, но более старом (сентябрь — начало октября) — соответственно, кривые Д, д и Б, б на рис. 2 — показывает, что в условиях короткого дня все жуки уходят в диапаузу независимо от сезонного возраста кормового растения. Но в условиях длинного дня молодой корм способствует активности жуков и реализации половой продукции.

Таким образом, и в этих опытах уход жуков в диапаузу в большей степени определялся световыми условиями, чем качеством и возрастом корма. Анализ действия исследованных факторов на другие показатели развития колорадского жука показал следующее. Длительность развития личинок при температуре 25° варьировала от 12,4 суток в непрерывной темноте до 11,8 суток при непрерывном освещении. Наибольшая длительность развития личинок (12,8 суток) была при длине дня в 17 час., наименьшая (11,2 суток) при 16 час. освещения. При 15 час. освещения развитие длилось 12,6 суток. Таким образом, никакой закономерности изменения длительности развития в зависимости от длины дня не наблюдается.

В повышенной температуре (28°) длительность развития личинок, естественно, уменьшилась и варьировала от 9,2 до 9,6 суток.

В опытах с влиянием качества корма длительность развития личинок варьировала на различном корме от 11 до 15 суток, т. е. значительно сильнее, чем при самых широких изменениях светового фактора. Аналогичные результаты дает и анализ смертности и веса личинок и жуков.

Результаты описанных в настоящей статье опытов свидетельствуют о том, что световой фактор оказывает специфическое воздействие на развитие колорадского жука и лежит в основе физиологического механизма регулирующего наступления диапаузы. Специфичность воздействия светового фактора выражается и в том, что он не оказывает почти никакого закономерного влияния на длительность развития личинок, их вес, смертность и другие показатели жизнедеятельности.

Другие исследованные факторы — температура ⁽⁶⁾ и качество корма являются неспецифичными в отношении диапаузы и, повидимому, влияют на нее косвенно, через механизм фотопериодической реакции. В то же время они оказывают решающее воздействие на все другие стороны развития.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
15.1.1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Grison, Procès verb. 8-e Congrès Intern. d'Entom., Stockholm, 226, 1954.
² P. Grison, J. P. Le Berre, C. R., 238, 22, 2195 (1954). ³ W. Faber, Pflanzenschutz Ber., 3, 5/6, 65 (1942). ⁴ J. de Wilde, Eight Intern. Congress of Entom., Stockholm, 310, 1950. ⁵ J. de Wilde, Acta Physiol. et Pharmacol. Weerl., 3, 1, 141 (1954).
⁶ Н. И. Горышин, Энтомологич. обозрение, 34, 9 (1955).

М. И. РОУХИЯЙНЕН

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЕСЕННЕГО РАЗВИТИЯ ФИТОПЛАНКТОНА ВОСТОЧНОГО МУРМАНА

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 29 II 1956)

Качественный состав фитопланктона Баренцева моря изучался рядом авторов (^{2, 5, 6, 8, 11}). Имеются некоторые данные по численности растительных клеток в прибрежных районах (^{3, 4, 7}). Данных о количественных закономерностях развития фитопланктона в прибрежье Восточного Мурмана

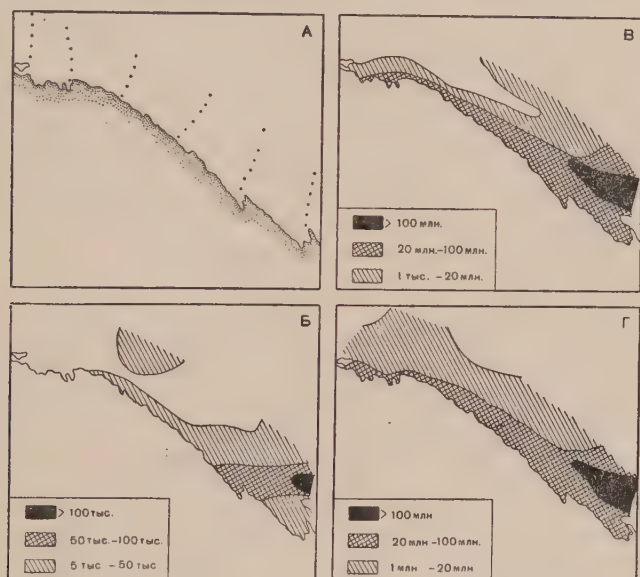


Рис. 1. А — район исследования; Б, В, Г — общая численность фитопланктона в слое 0—50 м (число клеток в 1 м³): в марте 1954 г. в слое 0—50 м (Б), 12—23 апр., 1955 г. (В), 21—27 апр. 1955 г. (Г)

в литературе нет. В настоящей работе приводятся некоторые материалы, позволяющие попытку понять закономерности развития фитопланктона весной.

Район исследований охватывает 20-мильную прибрежную зону от Кильдына до мыса Святой Нос (см. рис. 1).

Сбор материала производился круглогодично раз в два месяца по стандартным перпендикулярным к береговой линии разрезам: Кильдинскому, Териберскому, Дальне-Зеленецкому, Харловскому, Черномысскому, Святоносскому (рис. 1, А). Каждый из разрезов включал 5—6 стандартных станций.

Материал собирался замыкающей малой сетью Джеди из газа № 61 с входным отверстием 17 см с горизонтов 0—10 м, 10—25 м, 25—50 м,

50 м — дно. Качественный и количественный состав фитопланктона определялся при подсчете клеток в объеме 0,10 или 0,05 см³ пробы. Полученные результаты пересчитывались на 1 м³ обловленного столба воды.

Численность клеток фитопланктона в слое 0—25 м в марте 1954 г. в среднем для всего района выразилась величиной 20 000 в 1 м³. В западной части района (Кильдинский, Териберский, Дальне-Зеленецкий разрезы) количество клеток было в среднем 3300, а в восточной части (Харловский, Черномысский, Святоносский разрезы) 36300 в 1 м³, т. е. превосходило численность фитопланктона на западе в 11 раз.

Повторные сборы фитопланктона производились в апреле 1955 г. Для более точного выяснения района, где начинается цветение (биологическая весна), пробы на западе собирались дважды: в начале и в конце рейса экспедиционного судна. В первом случае, с 12 по 15 апреля, численность фитопланктона в западной половине района в слое 0—50 м достигала в среднем 995 500 экз/м³, во втором случае — с 23 по 27 апреля — 18 400 000 экз/м³. В восточной половине с 21 по 23 апреля была зарегистрирована численность порядка 46 200 000 экз.

Таким образом, развитие фитопланктона как в 1954, так и в 1955 г. началось в восточной половине исследуемого района (центральная часть Святоносского и Черномысского разрезов). С востока развитие распространялось на запад, захватив в первую очередь губы и прибрежную полосу шириной не более 5 миль (рис. 1, Б, В, Г), т. е. мелководные участки, где глубины не превышают 100 м.

Сопоставление данных о развитии фитопланктона с температурой воды свидетельствует о том, что развитие начинается при температуре, являющейся минимальной для района исследования. Так, в марте 1954 г. в районе с максимальной численностью фитопланктона отмечена отрицательная температура порядка $-0,3^{\circ}$; в апреле 1955 г. температура (на станциях с наивысшей концентрацией фитопланктона) $-0,9-1^{\circ}$.

Несмотря на то, что весной 1955 г. температура воды была значительно ниже, чем 1954 г., развитие фитопланктона в оба года начиналось в одном и том же районе.

Анализ видового состава показал, что первыми начинают развиваться неритические формы, принадлежащие к аркто-бореальным и арктическим видам. В марте 1954 г. найдено около 15 видов планктонных диатомей, перидиней и разножгутиковых. Наиболее массовыми из них были диатомей *Fragilaria oceanica* Cleve, *Thalassiosira gravida* Cleve, *T. Nordenskiöldii* Cleve. В апреле 1955 г. было зарегистрировано около 26 планктонных видов. В массовом количестве встречались те же виды, что и в 1954 г. Кроме них в первой половине апреля 1955 г. в очень большом количестве появились *Chaetoceros socialis* Lauder (на некоторых станциях до 127 300 000 экз/м³), *Phaeocystis Pouchetii* (Hariot) Lagerheim (на некоторых станциях до 462 200 000 экз/м³). В результате развития двух последних водорослей цветение воды было настолько сильным, что в губах и на мелководьях вода приобретала зеленовато-бурый цвет.

Почти у всех видов диатомей, начинающих развитие ранней весной, были обнаружены покоящиеся споры как в июльских сборах 1954 г. так и в апрельских сборах 1955 г. Образовавшиеся покоящиеся споры у неритических видов опускаются и перезимовывают на дне. С наступлением благоприятных условий весной споры начинают прорастать и дают массовое развитие фитопланктона (¹). Так, из года в год в прибрежной части Восточного Мурмана развиваются в основном одни и те же неритические виды.

В результате двухлетних наблюдений было выяснено, что именно условия восточной части исследуемой акватории наиболее благоприятны и для прорастания спор, и для дальнейшего развития водорослей. Во-первых, это один из самых мелководных участков, где зимует основной фонд покоящихся спор неритических видов; во-вторых, на востоке солнце над горизонтом после полярной ночи появляется на несколько дней раньше, чем на

паде, что является очень существенным элементом в общем комплексе факторов, обуславливающих начало прорастания спор. Дальнейшее интенсивное развитие водорослей идет за счет того, что в этом районе в результате сильных приливо-отливных явлений происходит весьма энергичное перемешивание водных масс, вследствие чего зимние запасы питательных солей, используемые водорослями в процессе развития, могут пополняться за счет биогенных элементов придонных слоев воды и поверхностного слоя грунта.

Начало развития фитопланктона в прибрежной 20-мильной зоне Баренцева моря подчинено таким же закономерностям, как и начало развития фитопланктона Берингова моря: ранней весной (март, апрель) начинают развиваться прибрежные холодноводные виды на мелководьях и лишь позднее этот процесс захватывает глубоководные районы (⁹, ¹⁰).

Мурманская биологическая станция
Кольского филиала им. С. М. Кирова
Академии наук СССР

Поступило
27 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Жузе, Г. И. Семина, ДАН, **100**, № 3, 579 (1955). ² И. А. Киселев, Тр. Инст. по изуч. Севера, в. 37 (1928). ³ М. М. Камшилов, ДАН, **75**, № 5, 747 (1950). ⁴ М. М. Камшилов, ДАН, **76**, № 1, 131 (1951). ⁵ А. К. Линко, Тр. СПб. о-ва естеств., **37**, в. 4, 157 (1906). ⁶ А. К. Линко, Эксп. научн. пром. иссл. у берегов Мурмана, 28 (1907). ⁷ Б. П. Мантейфель, Сборн., посвящ. деятельн. почетн. акад. Н. М. Книповича 1885—1939 гг., 1939, стр. 87. ⁸ Т. Н. Мосенцова, Тр. ТИНРО, в. 4, 129 (1939). ⁹ Г. И. Семина, ДАН, **101**, № 2, 363 (1955). ¹⁰ Г. И. Семина, ДАН, **101**, № 5, 947 (1955). ¹¹ П. И. Усачев, Арктич. инст., 21 (1935).

А. Н. ГЛАДКОВА

ПЫЛЬЦЕ НЕКОТОРЫХ СОВРЕМЕННЫХ И ИСКОПАЕМЫХ ВИДОВ РОДА MYRICA L.

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 28 X 1955)

Род *Myrica*, охватывающий свыше 50 видов, как известно, распространен сейчас в Южной Африке, Абиссинии, тропической и восточной Азии, в Америке, в Вест-Индии в Андах Южной Америки. В Европе представлен всего лишь один вид *Myrica gale* L., произрастающий на побережьях северной части Атлантического океана, Балтийского и Северного морей. Далее ареал рода прерывается и в Азии (на Дальнем Востоке) вновь обнаруживается уже другой, близкий к предыдущему вид *Myrica tomentosa* (C) Asch. et Grabn.

Современные *Myrica* — это небольшие вечнозеленые или листопадные деревья или кустарники с узкими ланцетными, обратно-ланцетными или продолговато-обратно-яйцевидными листьями (род *Comptonia* отличается вечно-надрезанными листьями). В третичное время, как свидетельствуют палеоботанические данные, этот род имел широкое распространение и был представлен несколькими видами в современной голарктической области. Наиболее ранние листовые отпечатки *Myrica* известны с нижнего мела. Большая часть их относится к палеогену и нижнему миоцену. В Закавказье отпечатки *Myrica* известны до среднего плиоцена включительно.

Палинологические данные свидетельствуют о более широком распространении этого рода на протяжении не только третичного периода, в особенности его нижней части, но и позднее, включая четвертичное время. Особенно обильна пыльца *Myrica* в среднеэоценовых (бучакских) отложениях Украины, где она по данным Н. О. Щекиной⁽¹⁾ часто занимает господствующее положение в спорово-пыльцевых комплексах. Однако, как идет видно из дальнейшего изложения, не вся пыльца данного рода учитывалась в процессе анализов.

При изучении пыльцы и спор из верхнетретичных отложений Зап. Туркмении нами был обнаружен своеобразный спорово-пыльцевой комплекс, состав которого в большом количестве входила трехпоровая пыльца и морфологически близкие ей трехпоровые и очень редко четырех- и пятипоровые пыльцевые зерна с арками, направленными от поры к поре, наподобие арок у пыльцы *Alnus*. Систематическая принадлежность этой пыльцы пока неизвестна.

Своеобразие спорово-пыльцевого комплекса Зап. Туркмении и невыясненная принадлежность большей части пыльцевых зерен заставили нас прибегнуть к поискам аналогов их среди пыльцы современных растений. Для этой цели необходимо было в первую очередь обратиться к систематическому составу ископаемых флор данного района, но исключительная редкость сохранения растительных остатков в южных районах Средней Азии очень усложнила эту задачу. В неогеновых отложениях Зап. Туркмении за исключением древесины *Juniperus* пока не известны проявления отпечатков растений. Те немногочисленные находки, которые приводятся для сопоставления с Туркменией районов, характеризуют собой в основном интразональные растительные сообщества, распространенные вдоль берегов во-

доемов, не проливая света ни на общий тип растительности того или иного отрезка времени, ни на динамику растительных сообществ.

Исключением в этом отношении является палеогеновая (эоценовая) флора южной Туркмении, отличающаяся резко ксерофитными свойствами. Анализируя состав ее компонентов, а также принимая во внимание, что трехпорового типа пыльца особенно распространена среди ветроопыляемых сережкоцветных древесных пород, мы остановились на роде *Myrica*, тем более, что в исследованном нами комплексе была обнаружена пыльца из которых морфологически близких широко известных палинологам видов

Myrica (*M. tomentosa* (DC) Asch. et Graebn., *M. rubra* Sieb. et Zucc. и др.), описанные Н. Д. Радзевич⁽²⁾.

При изучении пыльцы современных главным образом субтропических и тропических азиатских, африканских и американских представителей этого рода, выяснилось, что пыльца некоторых видов *Myrica* морфологически отличается от большинства других; кроме того, она значительно варьирует и внутри видов.

Наибольший для нас интерес имеют те, которые главным образом субтропические и тропические представители рода. Пыльца этих последних, в особенности южноазиатского вида *Myrica esculenta* Buch.-Ham. полученная из одного и того же растения имеет трехпоровую пыльцу без арок и аналогичные зерна с арками. Надо сказать, что экземпляры с арками встречаются в очень небольшом количестве. Для них характерны следующие особенности: из трех арок, направленных от поры к поре и не соприкасающихся друг с другом, одновременно вырисовываются две, третья же вырезана более слабо или, наоборот, одна арка резко очерчена, а две другие проявляются с меньшей ясностью.

Совершенно аналогичного типа пыльца принадлежащая целому ряду видов, обнаружена нами в третичных отложениях Западной Туркмении с той лишь разницей, что

у ископаемых экземпляров арки выражены с большей определенностью. Повидимому, у современных видов они являются своего рода атавизмом. У некоторых зерен пыльцы *Myrica esculenta* арки редуцируются до тончайших нитей, а чаще совсем исчезают.

В то время как для одних современных видов характерна пыльца трехпорового типа, другие, пример *Myrica Hartwegii* Wats., имеют преимущественно пяти- и четырехпоровые пыльцевые зерна. За редким исключением они обладают арками, которые обычно идут не от каждой поры, а соединяют лишь некоторые из них.

В процессе изучения пыльцы рода *Myrica* выяснилось, что она представляет интерес не только для установления флористического состава того или иного отрезка третичного времени на территории Туркмении. Аналогичные пыльцевые зерна часто встречаются в спорово-пыльцевых комплексах других районов и ошибочно относятся некоторыми палинологами к сем. *Myrtaceae* или остаются не определенными.

Теперь, когда принадлежность этой пыльцы установлена, можно будет пересмотреть флористический состав отдельных, главным образом палео-

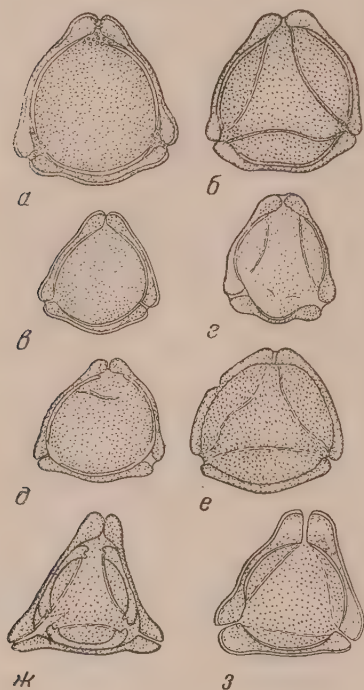


Рис. 1. а, б — *Myrica esculenta* Buch.—Ham. Ископаемые пыльцевые зерна; в, г, д, е — *Myrica esculentiformis* sp. nov.; ж — *Myricacites mirabilis* sp. nov. з — *Myrica esculentiformis* v. *insignis* n. nov.;

еновых и верхнемеловых флор. Так например, совершенно очевидно, что эоценовых спорово-пыльцевых спектрах Южного Урала пыльца сем. *Mugicaseae* играла одну из главных ролей наравне с пыльцой сем. *Ericaceae*. В эоценовых (бучакских) отложениях Украины, где восковниковые и ранее были многочисленны, теперь их значение возрастает. Кое-где, например на Кавказе и в Зап. Туркмении, пыльца *Mugica* с арками сохранилась и в более позднее время.

Судя по многочисленным фотографиям пыльцы, приведенной П. Томсоном и Г. Пфлюгом⁽³⁾, часть которой они сопоставляют с пыльцой *Mugicaseae*, можно заключить, что в палеогене средней Европы представители этого семейства были представлены в большом разнообразии.

О присутствии отпечатков листьев *Mugica* среди остатков других растений палеогеновой (эоценовой) флоры Южного Урала видно из работы М. Д. Узнадзе-Дгебуадзе⁽⁴⁾. На большое участие этого рода в палеогеновых флорах Украины указывает Ф. А. Сташиславский⁽⁵⁾. Наконец, флора Бадхыза, из которой Н. Д. Василевской⁽⁶⁾ приведены три вида *Mugica*, дополняет представления об ареале рода в нижнетретичное время.

Касаясь распространения в прошлом *Comptonia*, А. Н. Криштофович⁽⁷⁾ до известной степени соглашается с мнением, высказанным А. Шенком⁽⁸⁾. Возражая К. Эттингсгаузену и Ф. Унгеру, доказывавшим, что присутствие протейных и миртовых было связано с австралийским характером флоры палеогеновой Европы, А. Шенк доказывал, «...что участие протейных если и наблюдалось, то во всяком случае было преувеличено вышеупомянутыми авторами, в частности благодаря смешению листьев *Comptonia* из сем. *Myricaceae* с *Dryandra* — из *Proteaceae*...». Новые

палинологические данные подтверждают правильность точки зрения Шенка. Морфологическое сходство пыльцы южноазиатского вида *M. esculenta* с ископаемой пыльцой из Зап. Туркмении, а также территориальная близость этих районов, не разделенных в прошлом горами, позволяют высказать предположение о широком ареале предков данного вида. Позднее, в связи с изменением климата в сторону континентализации и похолодания, род совершенно исчез из южных районов СССР. Ниже приводится описание пыльцы некоторых современных и ископаемых видов *Mugica*.

Пыльца современных видов *Mugica*, полученная из гербария Ботанического института АН СССР и Батумского ботанического сада, обрабатывалась ацетоллизным методом. Зарисовка производилась на микроскопе МБИ-1 при увеличении 800 × при помощи рисовального аппарата автором и художником В. С. Дроздовой.

Пыльца современных видов *Mugica*, полученная из гербария Ботанического института АН СССР и Батумского ботанического сада, обрабатывалась ацетоллизным методом. Зарисовка производилась на микроскопе МБИ-1 при увеличении 800 × при помощи рисовального аппарата автором и художником В. С. Дроздовой.

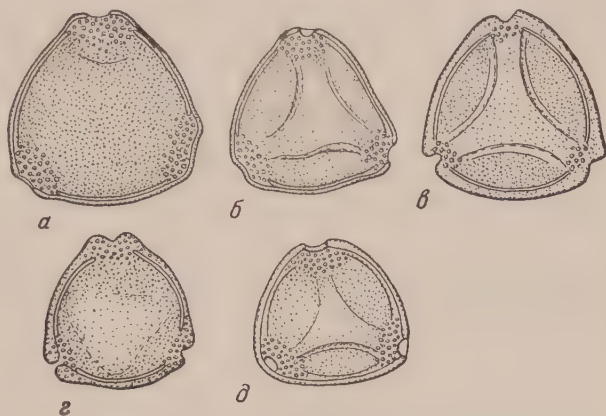


Рис. 2. а, б, в — *Mugica carolinensis* Mill. Ископаемая пыльца; г, д — *Mugica carolinensiformis* sp. nov.

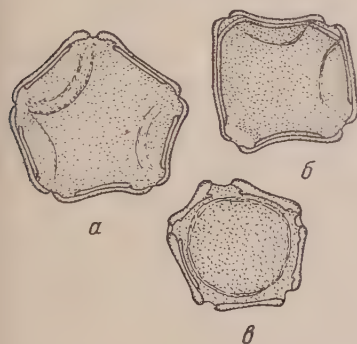


Рис. 3. а; б — *Myrica Hartwegii* Wats. Ископаемое пыльцевое зерно; в — *Myrica* sp.

Myrica esculenta Buch.-Ham. (рис. 1 а, б)

Из Южного Китая. $d = 24,0-30,0 \mu$, полярная ось $19,5-22,5 \mu$, экваториальная ось $22,5-27,0 \mu$. Пыльца трехпоровая. В полярном положении округло-треугольная, в экваториальном широко-эллиптическая. Поры экваториальные, сильно выпуклые, иногда соединены тонкими нитевидными арками. Обычно одновременно отчетливо выделяется одна или две арки. Экзина трехслойная, хотя часто различимы два слоя. Эктэкина толще эндэкины. Около пор она образует утолщения. Внутренний край последних обычно неровен. Эндэкина, не достигая пор, обрывается, образуя зазубринку, или плавно выклинивается. Мелкозернистая текстура экзины укрупняется к порам. Контур пыльцы ровные.

Распространение вида: Ю.-В. Азия, Малайский архипелаг.

Myrica esculentiformis sp. nov. (рис. 1 в, г, д, е)

$d = 16,5-20,0 \mu$. Пыльца трехпоровая без арок с арками. В полярном положении округло-треугольная, в экваториальном — широко-эллиптическая. Поры экваториально-выпуклые. При наличии арок четко видны одновременно одна или две из них. В экзине чаще различимы два слоя, реже три и один. Около пор экзина утолщена. Неровность внутреннего контура ее не всегда обнаруживается. Эндэкина к порам выклинивается или образует зазубринку. Текстура экзины мелкозернистая, к порам иногда укрупняется. Контур пыльцы ровные. Цвет желтый.

Неогеновые красноцветные отложения Зап. Туркмении (Небит-даг, Монжуклы, Кум-даг).

Myrica esculentiformis sp. nov. var. *insignis* var. nov. (рис. 1 з)

$d = 21,1 \mu$. Пыльца варийета отличается от основного вида резким утолщением экзины около пор.

Неогеновые красноцветные отложения Зап. Туркмении (Небит-даг).

Myrica mirabilis sp. nov. (рис. 1 ж)

$d = 21,0 \mu$. Трехпоровая пыльца с арками и без арок. В полярном положении треугольная. Эктэкина у пор сильно утолщена и вытянута наружу. Эндэкина также утолщена и дважды зазубрена. Контур пыльцы ровные, цвет желтый.

Неогеновые красноцветные отложения Зап. Туркмении (Монжуклы).

Myrica carolinensis Mill. (рис. 2 а, б, в)

Из Батумского ботанического сада. $d = 27,0-31,5 \mu$. Полярная ось $22,5-27,0 \mu$. Экваториальная ось $18,5-33,0 \mu$. В отличие от пыльцы *M. esculenta* у пыльцы данного вида экзина у пор слабо припухает или совсем не утолщается. Зернистость текстуры выражена отчетливее в области пор. Распространение вида: Сев. Америка (Орегон).

Myrica carolinensiformis sp. nov. (рис. 2 г, д)

$d = 25,5-27,0 \mu$. Морфологические признаки *M. carolinensiformis* аналогичны особенностям пыльцы *M. carolinensis*.

Неогеновые красноцветные отложения Зап. Туркмении (Небит-даг, Монжуклы).

Myrica Hartwegii Wats. (рис. 3 а, б)

Из Калифорнии. $d = 24,0-27,0 \mu$. Пыльца пяти-, четырех-, редко трехпоровая. Обычно с арками, связывающими не все поры.

Распространение вида: Америка (Орегон, Калифорния, Мексика).

Myrica sp. (рис 3 в)

$d = 24,0 \mu$. Пыльца пятипоровая. От *M. Hartwegii* отличается отсутствием арок и небольшой припухлостью экзины около пор.

Неогеновые красноцветные отложения Зап. Туркмении (Монжуклы).

Поступило
9 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. О. Щекіна, Бот. журн. АН УРСР, 10, № 1 (1951). ² Н. Д. Радзевич, Пыльцевой анализ, 1950. ³ Р. W. Thomson, Н. Pflug, Palaeontographica, 94, Lief. 1—4 (1953). ⁴ М. Д. Узнадзе-Дгебуадзе, Тр. Геол. инст. АН ГрузССР, сер. геол., 4 (9) (1948). ⁵ Ф. А. Станіславскій, Геологич. журн., 9, № 4 (1951). ⁶ Н. Д. Василевская, ДАН, 68, № 4 (1949). ⁷ А. Н. Криштофович, Палеоботаника, 1945. ⁸ A. Schenk, Palaeophytologie in Zittel's Handbuch der Palaeontologie, 1890.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Д. С. ОМАРОВ

**ВЛИЯНИЕ ОСЕННИХ УСЛОВИЙ НА СОДЕРЖАНИЕ РАСТВОРИМЫХ
УГЛЕВОДОВ В ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЕ, ИЗМЕНЯЕМОЙ В ОЗИМУЮ**

(Представлено академиком Т. Д. Лысенко 5 III 1956)

Рядом работ, выполненных в последние годы, все более подтверждается достоверность положения о решающей роли осенних световых условий в процессе превращения яровых злаков в озимые⁽⁵⁾.

Установлено, что осенние световые условия на фоне других факторов внешней среды являются решающими в изменении яровых злаков — пшеницы, ячменя — в озимые^(9,11). Поэтому яровые растения уклоняются в сторону озимости только в том случае, если они зелеными листьями активно фотосинтезируют в осенних посевах^(5,8,9). Однако ряд исследователей наблюдал факты появления озимых форм в результате поздних, подзимних посевов яровых, когда фотосинтез в осенних условиях был целиком или почти полностью исключен^(4,11). Имеются сообщения и об успешных опытах по получению озимых форм из яровых вообще помимо осенних посевов, путем продолжительного воздействия на пророщенные семена отрицательными температурами в ряде поколений, с последующим их весенним посевом^(2,3). В указанных исследованиях происходящие в природе подзимних растений изменения выявлялись в основном путем их изучения в осенних посевах, когда обнаруживается конечный итог воздействий — появление озимых форм.

Представляет определенный интерес и другой подход к решению этой задачи, а именно — выяснение сдвигов в некоторых биохимических показателях, по которым различаются озимые и яровые. Одним из таких показателей, как известно, является содержание в растениях растворимых углеводов^(6,10).

В настоящей работе делается попытка выяснить роль осенних условий формирования у яровой пшеницы, переделываемой в озимую, характерной для озимых форм способности к накоплению значительного количества растворимых углеводов.

Сведения в этой области весьма отрывочны и немногочисленны. Известно лишь, что у яровых злаков, изменяемых в озимые, содержание сахаров резко возрастает через определенное число лет (обычно 2—3 года) и приближается к содержанию у настоящих озимых^(1,11,12). Но динамика формирования этого свойства в зависимости от воздействующих на растения условий остается невыясненной.

В качестве объекта изучения нами была взята яровая пшеница Мильурум 321. Работа, начатая в 1953 г., проводилась в условиях Ленинграда.

Часть исходных семян была подвергнута продолжительной «холодной яровизации». Для этого семена проращивались одни сутки и выдерживались в течение 70—75 дней при температуре, колеблющейся в пределах от +2 до —4°. Затем эти семена высевались весной. Потомство растений, подвергнутых «холодной яровизации», и часть растений из исходных семян выращивались в осенних посевах. «Холодная яровизация» и осенние посевы как основной партии исходных семян, так и полученных от растений, уже под-

вергнутых этим воздействиям, были повторены. Кроме перечисленного материала, в экспериментах использовалась пшеница Мильтурум 321, прошедшая год зимовки в позднем посеве.

Количество растворимых углеводов определялось в растениях осенних посевов при помощи лабораторного рефрактометра. Растения для анализа брались с делянок без выбора в день наступления заметного заморозка (18 XI 1953 г. и 26 XI 1954 г.). К этому моменту пшеница имела по 2—3 хорошо развитых побега кушения.

Результаты исследований 1953 и 1954 гг. были аналогичны. Поэтому в табл. 1 приводятся данные только за последний год.

Таблица 1

Содержание растворимых углеводов (сухого вещества) в соке растений пшеницы Мильтурум 321 в зависимости от воздействий в предыдущем поколении (посев 6 IX 1954 г., анализ 26 XI 1954 г.)

№№ образ- цов	Происхождение семян	Содерж. раствор. углеводов (сух. вещ.) в соке в %
1	Яровая пшеница Мильтурум 321 — контроль	8,5
2	Пшеница Мильтурум 321, прошедшая холодную яровизацию в одном поколении	7,5
3	Пшеница Мильтурум 321, прошедшая холодную яровизацию в двух поколениях	7,3
4	Пшеница Мильтурум 321, прошедшая 1 год осеннего по- сева	9,3
5	Пшеница Мильтурум 321, прошедшая 1 подзимний и 1 осен- ний посевы	9,6
6	Пшеница Мильтурум 321, прошедшая холодную яровизацию и затем 1 год осеннего посева, разновидность Мильту- рум	11,1
7	То же, разновидность Лютесценс	9,4
8	Озимая пшеница Украинка — контроль	15,2

Из табл. 1 видно, что потомство растений, подвергнутых холодной яровизации в течение 70—75 дней, в осенних посевах накапливает растворимых углеводов заметно меньше, чем обычная яровая пшеница Мильтурум 321, являющаяся их исходной формой. Более того, холодная яровизация в двух последовательных поколениях закрепляет и усиливает эту тенденцию к снижению содержания углеводов, т. е. сказывается на природе растений, как бы уклоняя их в сторону большей яровости.

В то же время та же пшеница, прошедшая однократный осенний посев, дает в потомстве резкое усиление способности накапливать растворимые углеводы. В таком же направлении подействовали один подзимний и затем один осенний посевы.

Особенно наглядно сопоставление образцов 3 и 6, 7. Замена холодной яровизации во втором поколении осенним посевом приводит в потомстве к отчетливо отличимым последствиям: потомство пшеницы, подвергнутой повторной холодной яровизации, накопило всего 7,3% растворимых углеводов, т. е. значительно меньше, чем исходная Мильтурум 321; в растениях же, прошедших вместо холодной яровизации осенний посев, содержание углеводов возросло до 11,1%, что указывает на уклонение природы этих растений в сторону озимости.

Таким образом, одно продолжительное воздействие низкими температурами, без осенних посевов, не ведет к воспитанию у пшеницы Мильтурум 321 способности накапливать на осеннем дне значительное количество углеводов.

Однако холодная яровизация не явилась безразличной для растений и не проходит без влияния на природу потомства. Растения, подвергнутые продолжительной холодной яровизации, дают в потомстве организмы с

податливой лабильной природой, более способные усваивать необычные для себя условия внешней среды и легче приспособляющиеся к ним.

Подопытные пшеницы были изучены в весеннем посеве. При этом они выколосились примерно наравне с исходным яровым сортом и не содержали озимых форм (табл. 2). Для получения последних потребовалось не менее трех зимовок (как мы убедились на большом материале, для чего в условиях Ленинградской обл. требуется не менее 3—4 лет).

Таблица 2

Поведение опытных пшениц в весеннем посеве

№№ образцов	Происхождение семян	Дата колошения		
		первого растения	большинства растений	последнего растения
1	Яровая пшеница Мильтурум 321 — контроль .	2 VIII	9 VIII	13 VIII
2	Опытная пшеница Мильтурум 321 холодная яровизация в одном поколении	30 VII	6 VIII	13 VIII
3	Холодная яровизация в двух поколениях . . .	30 VII	10 VIII	14 VIII
4	1 год осеннего посева	31 VII	4 VIII	10 VIII
5	1 подзимний и 1 осенний посевы	3 VIII	10 VIII	18 VIII
6	Холодная яровизация и затем 1 год осеннего посева, разновидность Мильтурум	3 VIII	9 VIII	20 VIII
7	То же, разновидность Лютесценс	3 VIII	8 VIII	14 VIII
	3 года зимовки	3 VIII	10 VIII	Не все растения выколосились

Отметим, что растения озимого типа (их признаком служили неопушенность всходов и стелющаяся форма куста), появившиеся в пшенице 3 лет зимовки, по содержанию растворимых углеводов приближались к озимому сорту Украинка: соответственно, 14,0 и 15,2%.

В связи с результатами испытания подопытных пшениц в весеннем посеве возник вопрос о сдвигах в их природе, обуславливающих различия в накоплении углеводов. Для выяснения этого вопроса был произведен их стадийный анализ по общепринятой методике (?).

Таблица 3

Реакция подопытных пшениц на яровизацию и различную длину дня

Происхождение семян	Максим. ускорение колошения (в днях по сравнению с 0 дней яровизации) у яровизир. растений, выколосившихся в сроки колошения			Задержка колошения (на 14-час. дне по сравнению с растениями, находящимися на 24-час. дне) у растений, выколосившихся в сроки колошения		
	первого растения	большинства растений	последнего растения	первого растения	большинства растений	последнего растения
Яровая пшеница Мильтурум 321 — контроль .	2	3	3	10	10	12
Опытная пшеница Мильтурум 321 холодная яровизация в одном поколении	1	2	2	10	17	19
Холодная яровизация в двух поколениях . . .	2	1	0	20	19	24
1 год осеннего посева	2	2	0	14	18	20
1 подзимний и 1 осенний посевы	2	3	11	15	16	18
Холодная яровизация и затем 1 осенний посев, разновидность Мильтурум	4	5	5	20	23	23
То же, разновидность Лютесценс	6	9	11	21	22	25

Выяснилось (табл. 3), что как холодная яровизация, так и осенние посевы ведут к удлинению световой стадии, воспитывая у растений способность к замедленному прохождению ее при сравнительно пониженных температурах. Однако сдвиги в стадии яровизации произошли только под влиянием осенних посевов, и притом лишь у растений с предварительно «расшатанной» природой (путем подзимних посевов или холодной яровизации). Очевидно, удлинение стадии яровизации и является основной причиной, способствующей накоплению опытными пшеницами, прошедшими осенние посевы, значительного количества растворимых углеводов.

Полученные нами данные показывают, что ассимиляция осенних условий является необходимой предпосылкой формирования в природе яровой пшеницей Мильтурум 321, изменяемой в озимую, одной из характерных для озимых форм особенностей — способности накапливать в осенних условиях значительное количество растворимых углеводов. В основе воспитания такой особенности лежат в первую очередь сдвиги в стадии яровизации в сторону ее удлинения.

Всесоюзный институт растениеводства

Поступило
23 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. И. Аболина, Селекц. и семенов., № 3 (1951). ² В. М. Веселов, Агробиология, № 6 (1951). ³ Т. Я. Зарубайло, М. М. Кислюк, Агробиология, № 5 (1953). ⁴ П. П. Лукьяненко, Агробиология, № 2 (1948). ⁵ Т. Д. Лысенко, Тр. Инст. генет. АН ССР, № 20 (1953). ⁶ А. Г. Михаловский, Г. В. Поручкий, Тр. Инст. физиол. и агрохим. АН УССР, № 4, Киев (1951). ⁷ В. И. Разумов, Среда и особенности развития растений, 1954. ⁸ А. С. Султанбаев, Тр. Инст. генет. АН СССР, № 21 (1954). ⁹ А. Г. Трухинова, Агробиология, № 1 (1953). ¹⁰ И. И. Туманов, Физиологические основы зимостойкости культурных растений, М.—Л., 1940. ¹¹ В. Ф. Хитринский, Агробиология, № 1 (1954). ¹² А. Ф. Шульгин, Агробиология, № 5 (1951).

Л. С. ГАМБАРЯН

**К ВОПРОСУ О СПИНАЛЬНОМ ШОКЕ
ПРИ ПОВРЕЖДЕНИИ ЗАДНИХ СТОЛБОВ СПИННОГО МОЗГА**

(Представлено академиком К. М. Быковым 4 II 1956)

В современной науке выдвинуто много теорий для объяснения природы и механизма спинального шока. Наибольшее распространение получила теория Шеррингтона (^{1,2}), утверждающая, что спинальный шок не является феноменом торможения вследствие травмы, как полагал Гольц, а есть результат внезапной перерезки нисходящих проводящих путей, по которым в нормальных условиях из надсегментарных отделов мозга в спинной поступает более или менее непрерывный поток импульсов, содействующий двигательному возбуждению спинальных мотонейронов. Показано, что такими нисходящими путями у кошек являются главным образом вестибуло-спинальные (³), а у высших животных в первую очередь кортико-спинальные тракты (^{4,5}). Не останавливаясь на сущности ряда других теорий, отметим, что они (⁶⁻⁸) также важнейшее значение в появлении синдрома спинального шока приписывают перерыву интрацентральных эфферентных систем. В отличие от указанных теорий, в последнее время выдвинуты представления (⁹⁻¹³), согласно которым спинальный шок рассматривается как проявление охранительного торможения, возникающего в сенсорных звеньях рефлекторных дуг вследствие механического повреждения спинного мозга. Эти представления аргументируются тем, что спинальный шок возникает не только при перерезке эфферентных, но и при повреждении афферентных интрацентральных путей. М. Г. Дурмишьяном показано, что если после прохождения функциональных нарушений, вызванных поперечной перерезкой задней половины спинного мозга в грудном отделе, произвести перерезку задних столбов в шейном отделе, то у собак вновь появятся глубокие явления спинального шока. Хотя вторая перерезка по оригинальному замыслу эксперимента не захватывала неповрежденные первой операцией центробежные пути, тем не менее у животного в каудальном отделе спинного мозга наступали явления выраженного спинального шока.

Занимаясь в течение значительного времени изучением моторных и сенсорных функций организма при повреждении заднего отдела спинного мозга, мы (¹⁴⁻¹⁶) могли убедиться, что явление более или менее глубокой депрессии нервных центров ниже уровня повреждения наблюдается у собак в том случае, когда оперативным путем или в результате осложнений нарушается целостность не только задних столбов, но в различной степени и задних рогов, и боковых столбов, а также частично передних рогов спинного мозга. Эти данные позволяют думать, что появление глубоких сенсомоторных и вегетативных нарушений в опытах с повреждением дорзального отдела спинного мозга не могут быть связаны с изолированным повреждением задних столбов. Однако для окончательного решения этого вопроса необходимо было провести исследования, в которых локально повреждались бы задние столбы. С этой целью были проведены опыты на 12 собаках, у которых задние столбы спинного мозга удалялись на протяжении

4—7 см в области 6—12 грудных позвонков. Удаленная ткань подвергалась гистологическому анализу. Такому же анализу после окончания экспериментальной работы подвергался и поврежденный участок спинного мозга. Локальное удаление задних столбов у всех животных вызывало почти одинаковые по характеру нарушения. Спустя 2—4 часа после операции

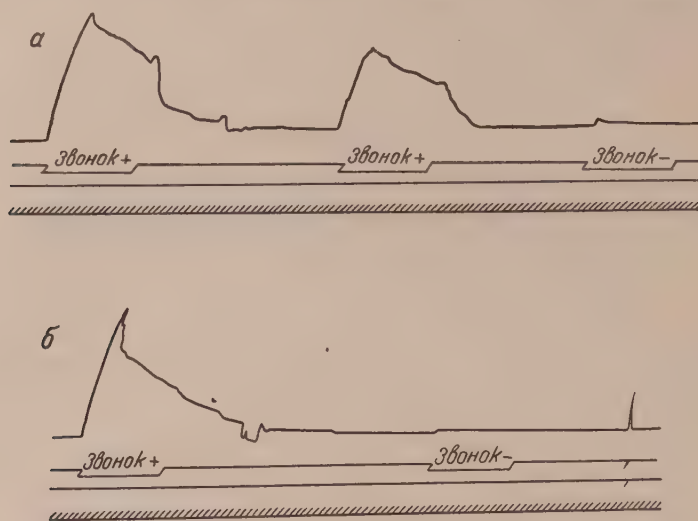


Рис. 1. Собака Гарун. Условные двигательные-защитные рефлексы. а — электроды на правой, б — электроды на левой задней конечности. Сверху вниз: запись двигательной реакции конечности, отметка условного раздражения, отметка безусловного раздражения, отметка времени (сек.)

собаки начинали ходить. При этом наблюдалась некоторая скованность движений и незначительная атаксия задних конечностей. С полным прохождением наркоза животные в ответ на сдавливание лап, на уколы и на электрическое раздражение кожи ниже участка операции реагировали скулением, отдергиванием конечности. Со стороны тазовых органов не наблюдалось никаких нарушений.



Рис. 2. Собака Гарун. Поперечный срез спинного мозга. Препарат окрашен гематоксилинэозином

Условные двигательные рефлексы, выработанные у некоторых собак до повреждения спинного мозга оказывались сохраненными и после него. Более того, животные могли точно локализовать кожные раздражения. Так, собака Гарун на следующий день после операции в ответ на условный сигнал адекватно поднимала ту заднюю конечность, к которой привязывались манжетки от электродов и прибора для регистрации движения лапы (рис. 1).

Пробы с марлевым «сапожком» по способу Гольцингера⁽¹⁷⁾ также указывали на сохранность у собаки корковой локализации кожных раздражений. Гистологическим анализом было установлено, что удаленная у собаки Гарун мозговая ткань включала в себя только задние столбы. Однако на поперечных срезах спинного мозга границы повреждения были шире, чем удаленная ткань. Как видно из приведенного гистологического среза (рис. 2) в дорзальном отделе спинного мозга собаки полностью отсутствуют и задние столбы, и задние рога. Такое несоответствие между удаленной тканью и степенью обнаруженного повреждения следует отнести

а счет дальнейшего распада и разрушения спинномозговой ткани в силу их или иных причин (сдавливание, сгустки крови и т. д.).

Сопоставлением физиологических и морфологических* данных можно было установить, что в поврежденном организме могут происходить два встречно идущих процесса: дальнейший распад ткани и встречно идущая компенсация функций. Если два процесса взаимно уравниваются, внешне не удастся обнаружить каких-либо грубых функциональных отклонений. Однако при нарушении этого равновесия с перевесом в сторону доминирования процесса разрушения сейчас же выявляются признаки функциональной недостаточности. Это обстоятельство является весьма важным и должно учитываться при окончательном суждении о результатах морфо-физиологического анализа.

Приведенные выше наблюдения с несомненностью указывали на отсутствие у собак основных признаков спинального шока при удалении зад-



Рис. 3. Собака Чита. Кривая кровяного давления (глубокий наркоз). а — до операции, б — на следующий день после операции. Сверху вниз: запись дыхания, запись кровяного давления, отметка электрического раздражения бедренного нерва (расстояние между катушками 14 см), отметка времени. Вторая линия снизу одновременно является нулевой линией кровяного давления

них столбов спинного мозга. Однако для полноты исследования необходимо было изучить у животных и вазомоторные рефлексы в ответ на раздражение афферентных нервов ниже места повреждения спинного мозга. С этой целью у 7 собак после удаления задних столбов через разные интервалы времени (через 2—3 часа, через день, четыре дня, неделю и больше) под морфийно-эфирным наркозом изучались сосудистые реакции на электрическое раздражение бедренного нерва правой или левой конечности. Кровяное давление регистрировалось манометрически в бедренной артерии. Раздражение производилось током от индукционной катушки, питаемой 6-вольтным трансформатором. После окончания опыта бедренная артерия перевязывалась и рана зашивалась.

У трех собак до спинальной операции были проведены контрольные опыты для выяснения характера сосудистой реакции на электрораздражение различной силы в условиях наркоза. В этих опытах раздражение нерва вызывало как сосудосуживающий, так и сосудорасширяющий эффект. Более того, в отдельных случаях при глубоком наркозе слабые, а иногда и более сильные раздражения не вызывали никакой реакции. Однако в большинстве случаев на электрическое раздражение при расстоянии между катушками в 14 см наблюдалась достаточно четкая вазопрессорная реакция. Результаты опытов в послеоперационном периоде показали, что после удаления задних столбов у всех животных на электрическое раздражение бедренного нерва (п. femoralis) можно получить сосудистую реакцию в виде или прессорного (в большинстве случаев) или депрессорного эффекта, причем в одном случае в течение одного и того же опыта наблюдалась и сосудорасширяющая, и сосудосуживающая реакция. Сосудистые реакции по характеру и величине почти не отличались от полученных до операции. Так, в контрольном опыте у собаки Чита при третьем применении электрического раздражения (расстояние между катушками 14 см) левого бедренного нерва наблюдалась четкая сосудосуживающая реакция (рис. 3, а),

которая обнаруживалась и при дальнейших раздражениях с интервалом в 3—5 и более минут. На следующий день после операции у Читы были получены такие же сосудистые реакции при раздражении правого бедренного нерва (рис. 3, б). Соответствующие изменения наблюдались и в кривой записи дыхания. У других собак через несколько часов или дней после операции также наблюдались вазомоторные реакции различной выраженности. Описанные данные позволяют заключить, что удаление задних столбов не оказывает заметных влияний на сосудистые реакции. Разнохарактерность сосудистых эффектов, отсутствие постоянной четкости реакций, повидимому, связано с далеко еще не известным причинами, и прежде всего с наркозом⁽¹³⁾.

Результаты исследований в совокупности с ранее опубликованными данными позволяют заключить, что синдром спинального шока, описанный при повреждении дорзальных отделов спинного мозга, связан не с изолированной перерезкой задних столбов, а с большим повреждением поперечника спинного мозга. Можно полагать, что в приведенных выше интересных опытах М. Г. Дурмишьяна второй, меньшей по экстенсивности (по сравнению с первой) перерезкой повреждались не только пути глубокой чувствительности, но и другие афферентные системы.

Лаборатория интероцептивных условных рефлексов
Института физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
30 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. S. Sherrington, *The Integrative Action of the Nervous System*, London, 1906. ² R. S. Creed, D. Denny-Brown, et al., *Reflex-Activity of the Spinal Cord*, Oxford, 1932. ³ J. F. Fulton, E. G. T. Liddell, D. K. McRitch, *Brain*, 53, p. 3 (1930). ⁴ J. F. Fulton, G. P. McCough, *J. Nerv. and Ment. Dis.*, 86, No. 2 (1937). ⁵ J. F. Fulton, *Physiology of the Nervous System*, 2-d ed., London—New York, 1941. ⁶ A. van Harreveld, *Am. J. Physiol.*, 129, No. 3 (1940). ⁷ В. Кеннон, А. Розенблют, Повышение чувствительности денервированных структур, ИЛ, 1951. ⁸ Г. Н. Сорохтин, 8-й Всесоюзный съезд физиол., биохим., фармак., Тезисы докладов, 1955. ⁹ Э. А. Асратян, Рефераты работ учреждений отделения биол. наук АН СССР за 1940 г., Изд. АН СССР, 1941. ¹⁰ Э. А. Асратян, Физиология центральной нервной системы, 1953. ¹¹ Э. А. Асратян, Журн. высш. нервн. деят., 5, 2 (1955). ¹² М. Г. Дурмишьян, Тр. АМН СССР, 19 (1952). ¹³ М. Г. Дурмишьян, О механизмах эффектов афферентных раздражений, 1955. ¹⁴ Л. С. Гамбарян, Условные рефлексы у собак после высокой перерезки задних столбов спинного мозга, Изд. АН АрмССР, 1953. ¹⁵ Л. С. Гамбарян, ДАН, 98, № 2 (1954). ¹⁶ Л. С. Гамбарян, ДАН, 105, № 5 (1955). ¹⁷ Ф. Ф. Гольцингер, Чувствующие пути в спинном мозгу, СПб, 1896.

Г. Г. ДЕМИРЧОГЛАН и М. А. АЛЛАХВЕРДЯН

СВЕТОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЗРИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА В УСЛОВИЯХ КОРКОВОГО ТОРМОЖЕНИЯ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 11 XI 1955)

Начиная с работы А. О. Долина (¹), выполненной в лаборатории Г. П. Павлова, получено много данных, свидетельствующих о существовании корковой регуляции светочувствительной функции (²⁻⁷ и др.). Ряд исследователей (⁸⁻¹⁰ и др.) получил ценные данные о периферических, фотохимических процессах при темновой и световой адаптации глаза. Объединение этих двух направлений должно, как нам кажется, явиться основой создания полноценной теории зрительной адаптации.

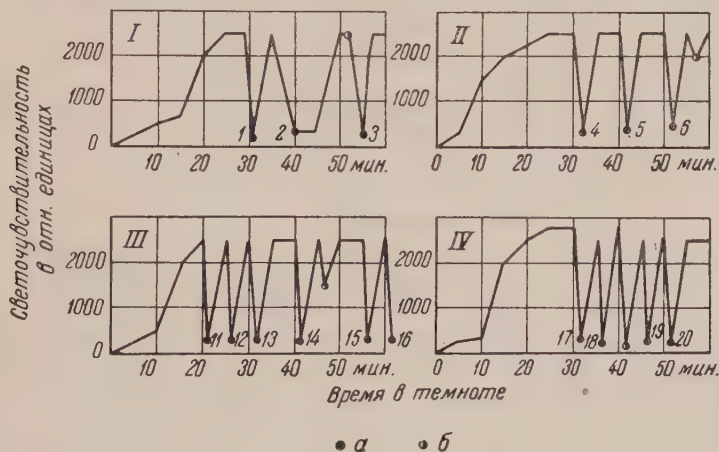


Рис. 1. Выработка условного рефлекса на изменение светочувствительности глаза. а — величина чувствительности периферического зрения после сочетания света с звуковым раздражителем (номер указывает на порядковый номер сочетания); б — величина чувствительности после действия условного раздражителя. Испытуемый А. И.: I—15 I 1954 г.; II—16 I 1954 г.; III—19 I 1954 г.; IV—20 I 1954 г.

В настоящем сообщении излагаются результаты дальнейшего изучения условно-рефлекторных сдвигов состояния зрительного анализатора человека под углом зрения корковой регуляции основных зрительных функций. В отличие от предыдущих исследователей, нами специально изучалось влияние разных видов коркового торможения на светочувствительную функцию, а также на протекание безусловных рефлексов.

Определение световой чувствительности производилось на адаптометре системы А. И. Дашевского. После предварительной 5-минутной световой адаптации определялась чувствительность периферической зоны сетчатки в течение 40—50 мин., а иногда и более. Происходившее увеличение чувствительности характеризовалось кривой, первая часть которой отражала медленное повышение палочковой чувствительности, вторая — быстрое, а третья — более или менее стабильный ее уровень.

Безусловным раздражителем являлось внезапное освещение обоих глаз испытуемых 4 лампами дезадапатора, которые создавали освещенность белого экрана в 50—60 люкс в течение 10 сек. Условным раздражителем служил зуммер, предшествовавший действию света на 3 сек. при каждом сочетании. Сочетания производились на фоне установившегося уровня световой чувствительности с интервалами в 4—5 мин. Определение порога начиналось сразу же после прекращения действия безусловного или условного раздражителей и занимало 8—10 сек.

Опыты проводились в затемненной и заглушенной комнате. Для образования прочных условных рефлексов у наших испытуемых требовалось от 3 до 19 сочетаний условного раздражителя с безусловным. Для примера приводим ход образования временной связи у испытуемого А. И. Как вид-

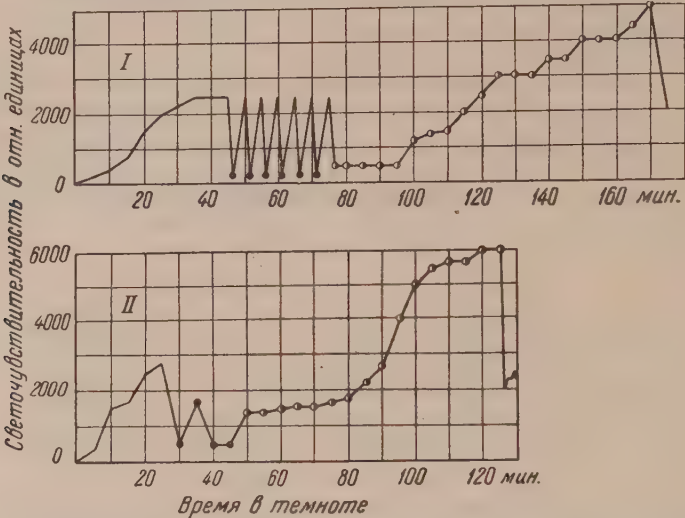


Рис. 2. Светочувствительность при развитии угасательного торможения. Обозначения *a* и *б* см. рис. 1. *I* — испытуемый П. Т. 5 II 1954 г.; *II* — испытуемый А. С. 7 VII 1953 г.

но из рис. 1, первое изолированное предъявление условного раздражителя после двух сочетаний не вызвало изменения светочувствительности, оставляя уровень кривой темновой адаптации прежним. Применение условного сигнала после 6-го сочетания вызвало некоторое снижение чувствительности, которое после 14-го сочетания стало довольно значительным, а после 18-го было вполне идентично снижению чувствительности от действия света. Сходная картина динамики образования условно-рефлекторной связи наблюдалась и у других испытуемых. Более подробное описание влияния характера выработки условного рефлекса на изменение светочувствительности, а также дифференцировки даны в наших статьях (11—13).

Опишем некоторые интересные результаты опытов по выработке угасательного торможения, которое достигалось неподкреплением условного раздражителя безусловным. Рис. 2 показывает ход выработки у на-

Таблица 1
Светочувствительность в норме и при корковом торможении (в относительных единицах)

	Испытуемые							
	А. П.	А. Г.	С. О.	Д. Р.	А. С.	П. Т.	А. И.	Ш. Т.
В норме	3250	2800	2000	4000	3200	2500	3000	3500
При корковом торможении . .	4000	9000	3000	6000	6000	5000	6250	10000

людателей П. Т. и А. С. Как видно из рисунка, последовательное действие условного раздражителя без подкрепления светом вызывает все меньшее и меньшее падение светочувствительности, а при дальнейшем угашении даже повышает установившийся в темноте первоначальный уровень чувствительности. Этот эффект значительного повышения

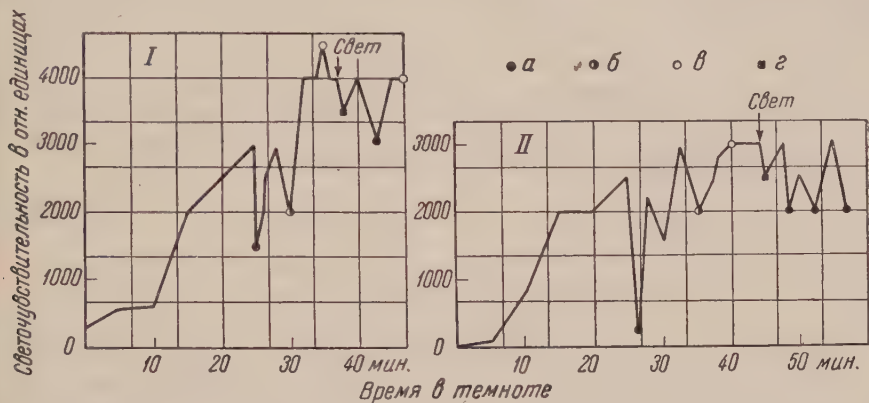


Рис. 3. Действие света на фоне дифференцировочного торможения. *а* — чувствительность после сочетания; *б* — после действия условного раздражителя; *в* — после дифференцировочного раздражителя; *г* — после совместного действия света и дифференцировочного раздражителя. *I* — испытуемый Ш. Т. 3 II 1954 г.; *II* — испытуемый А. И. 3 II 1954 г.

светочувствительности глаза при развитии и углублении процессов внутреннего торможения наблюдался у всех испытуемых, для чего требовалось от 4 до 18 неподкреплений условного раздражителя безусловным.

Придавая большое значение этому факту, мы неоднократно его проверяли: значительное повышение световой чувствительности палочкового ап-

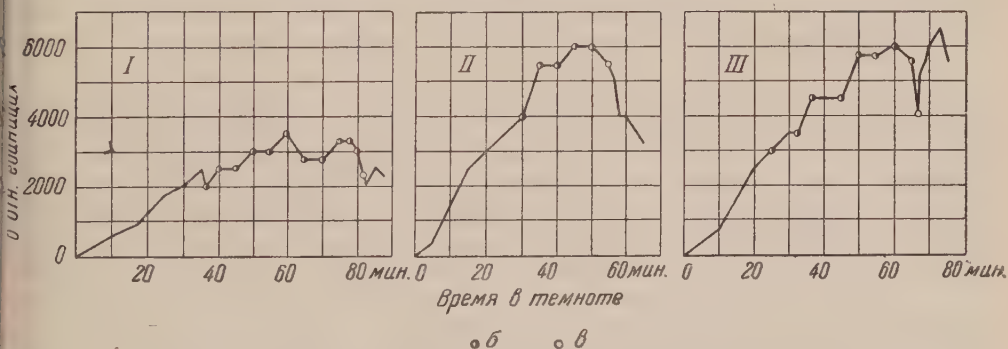


Рис. 4. Действие света на фоне угасательного торможения. *б* — чувствительность после действия света на фоне угасательного торможения. *I* — испытуемый П. Т. 6 II 1954 г.; *II* — испытуемый Ш. Т. 8 II 1954 г.; *III* — испытуемый А. И. 8 II 1954 г.

парата всегда появлялось как результат угашения выработанного условного рефлекса. В табл. 1 приведены максимальные уровни светочувствительности темноадаптированного глаза в норме и при развитии угасательного торможения.

В дальнейшем проводилось испытание действия безусловного раздражителя — света на фоне двух видов коркового торможения: дифференцировочного и угасательного. С этой целью в первом варианте опытов свет предъявлялся совместно с дифференцировочным раздражителем — звонком. На рис. 3 приводятся примеры двух таких опытов. У наблюдателя Ш. Т. действие света на фоне тормозного раздражителя — звонка оказалось ослабленным на 75%, у наблюдателя А. И. на 70%.

Что касается действия света на фоне угасательного торможения, то обнаружилось сходные результаты (см. рис. 4 — резкое ослабление действия света). Таким образом, для действия такого сильного раздражителя, каким является свет, крайне существенно состояние высших отделов центральной нервной системы.

Представляется весьма интересным и важным выяснить, какие механизмы лежат в основе описанных выше явлений. Происходит ли изменение фотохимических процессов сетчатки (повышение концентрации родопсина при развитии угасательного торможения или уменьшение степени его распада при освещении) или же имеют место изменения лишь в мозговом отделе зрительного анализатора? Для ответа на эти важные вопросы необходимы дальнейшие исследования.

Институт физиологии
Академии наук АрмССР

Поступило
7 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. О. Долин, Арх. биол. наук, 42, в. 1—2 (1936). ² С. В. Кравков, Сов. вестн. офтальмологии, 8, в. 6 (1936). ³ К. Х. Кекчеев, О. А. Матюшенко, Бюлл. эксп. биол. и мед., 2, в. 5 (1936). ⁴ В. Г. Самсонова, Журн. высш. нерв. деятельности, 3, в. 5 (1953). ⁵ П. Г. Снякин, Тезисы докладов VIII Всесоюз. съезда физиол., биохим., фармакологов, М., 1955. ⁶ Б. М. Теплов, Тезисы докладов совещ. по психологии, М., 1953. ⁷ И. М. Гаджиев, Автореферат кандид. диссертации, М., 1955. ⁸ S. Hecht, The Chemistry of Vision, Modern Trend in Ophthalmology, 1, 1940. ⁹ R. Granit, Sensory Mechanisms of the Retina, London, 1947. ¹⁰ G. Wald, Biol. Symposia, 7 (1942). ¹¹ А. М. Алексанян, Г. Г. Демирчоглян, М. А. Аллахвердян, Тезисы XVI совещ. по проблемам высш. нервн. деятельности, М., 1953. ¹² А. М. Алексанян, Г. Г. Демирчоглян, М. А. Аллахвердян, Изв. АН АрмССР, сер. биол. и с.-х. наук, 7, № 9 (1954). ¹³ М. А. Аллахвердян, Тезисы IV совещ. по физиол. оптике, Л., 1955.

Ф. П. МАЙОРОВ и Л. А. ФИРСОВ

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ СНА У ШИМПАНЗЕ

(Представлено академиком К. М. Быковым 20 XII 1955)

Сон как общебиологическое и физиологическое явление уже давно привлекает внимание многих исследователей. Проблема сна заняла значительное место в работах И. П. Павлова и его учеников.

В последнее время, благодаря работам Б. В. Андреева⁽¹⁾, сон стал изучаться посредством методики актографии, что дало возможность некоторым его стороны оценить с чисто объективной стороны. В литературе имеются краткие сообщения о попытках исследования сна шимпанзе⁽³⁻⁵⁾ и низших обезьян⁽²⁾, но при этом было использовано только простое наблюдение, ввиду чего полученные результаты не могут претендовать на достаточную полноту и точность. Нами был подвергнут систематическому изучению сон трех человекообразных обезьян (шимпанзе) — Рицы, Лады и Невы, живущих в лабораторной обстановке.

Рица — половозрелая самка в возрасте около 10 лет. Очень контактная с персоналом, много играет, но игры ее довольно спокойны. Раз в месяц Рица впадает в довольно сильное половое возбуждение.

Лада — подросток в возрасте около 6,5 лет. Двигательная активность ее несколько выше, чем у Рицы. Обезьяна на всякие запреты или отказы легко впадает в «истеричку»: бьет себя руками по лицу, визжит, катается по полу.

Нева — подросток в возрасте около 6 лет. Чрезвычайно возбудима и подвижна, легко впадает в агрессию, но так же легко проявляет и пассивно-оборонительную реакцию. Она наиболее игривая из всех трех обезьян.

Все три шимпанзе практически здоровы и в течение дня используются в ряде экспериментов. Наши исследуемые живут в лаборатории с весьма ограниченным доступом для посторонних, что способствует достаточно полному учету постоянно действующих и экстренно возникающих раздражений. Это обстоятельство облегчает анализ полученного материала.

Методика. Для регистрации сна шимпанзе нами была использована с незначительными изменениями актографическая методика Шиманского — Андреева. Лада и Нева на ночь перепускалась в спальную вольеру, где для каждой обезьяны была своя кровать. Рица спала на столе. Каждое из этих мест было оборудовано подвижной площадкой, под которой укладывался резиновый шланг с отводом в другое помещение, где находилась регистрирующая установка. В целях изучения динамики сна был заведен специальный журнал-дневник, куда заносились все события дня, так или иначе отразившиеся на поведении обезьян.

Уже простое наблюдение показывает, что сон шимпанзе характеризуется двумя особенностями: 1) монофазностью, 2) наличием индивидуальных черт для каждой обезьяны.

Что касается первой особенности, то она должна быть принята с оговоркой. Дело в том, что после обеда шимпанзе также снижают свою двигательную активность, если персонал не беспокоит их своим присутствием. Дневное кратковременное дремотное состояние обезьян связано с ограни-

чением внешних раздражений. К индивидуальным чертам сна шимпанзе надо отнести скорость засыпания и пробуждения, выбор на ночь того или иного места, а также позы, способ укрывания, пробуждение ночью для отправления естественных нужд и др.

Типичные актограммы сна шимпанзе мы приводим на рис. 1. При сравнении актограмм видно, что, во-первых, количество движений, производи-

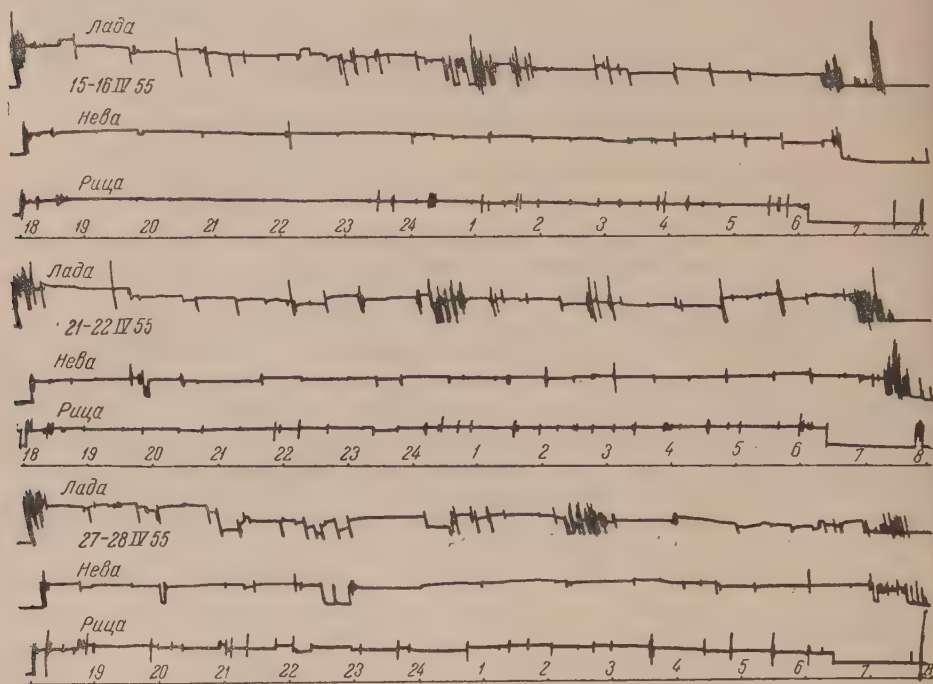


Рис. 1. Актограммы сна шимпанзе за 15—16, 21—22 и 27—28 IV 1955. Нижняя линия — отметка времени, по 1 часу

мых в течение каждой ночи, довольно характерно для каждой обезьяны; во-вторых, каждая обезьяна имеет свою скорость засыпания; наконец, в-третьих, наиболее короткое время сна (12,5 час.) у половозрелой Рицы, а у подростков Лады и Невы около 13,5 часов.

Динамика сна всех трех шимпанзе представлена сводными кривыми на рис. 2, где общие закономерности сна каждой обезьяны выявляются в точном совпадении ряда последовательно развивающихся явлений. Так значительная двигательная активность в момент укладывания обезьян резко сокращается в течение первых двух часов; после чего наступает относительно стабильный период, характеризующийся небольшим количеством движений и продолжающийся около 5 час. (вечерний максимум глубины сна). В 1—2 часа ночи двигательная активность возрастает, что связано с инteroцептивными раздражениями со стороны тазовых органов. Эта активизация отмечалась даже в том случае, если на утро клетки оставались совершенно чистыми. С 2 до 5 час. утра отчетливо виден второй или утренний максимум глубины сна, после чего двигательная активность медленно нарастает вплоть до полного пробуждения.

Наряду с общими закономерностями динамики сна, на кривых рис. 2 можно усмотреть и некоторые частности, обусловленные, видимо, индивидуальными особенностями каждой обезьяны. Прежде всего необходимо отметить, что за всю ночь самое большое количество движений дает Лада, а наименьшее — Нева. По сравнению с другими Нева имеет наиболее низ-

ий уровень активности во время засыпания. Однако к первому часу ночи на оживает больше всех, чтобы затем вновь глубоко заснуть.

Полагая, что двигательный покой может быть не только во время сна, мы провели ряд визуальных наблюдений за поведением двух шимпанзе в течение ночи.

Результаты наблюдений над сном Лады и Невы 9—10 V 1955.

18 час. После ужина и вечерней термометрии оба шимпанзе переведены в «спальную» вольеру, где сразу же легли в свои кровати. Лада и Нева слабо играют, часто зевают.

20 час. В зале еще совсем светло. Шимпанзе спят. От моего появления Лада просыпается первой. Она почесывается, зевает, но положения своего не меняет. Нева проснулась позже и сразу же вскочила. Во время измерения температуры у Невы Лада засыпает.

22 часа. При включении всего освещения обезьяны даже не пошевелились. На слабые хлопки в ладоши никакой реакции. При стуке в дверь проснулась Лада,

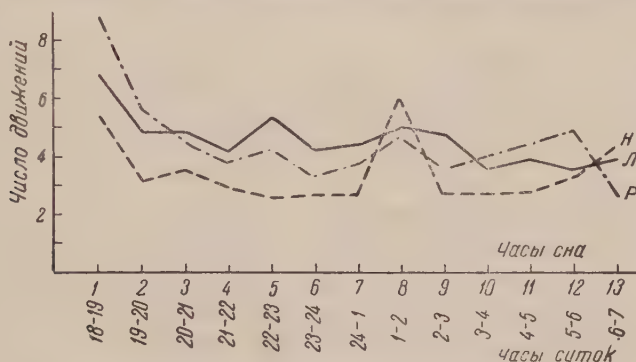


Рис. 2. Количество движений шимпанзе Рицы (Р), Лады (Л), Невы (Н)

за ней Нева. Предметы в моих руках — секундомер, блокнот и др. — не вызывают ориентировочной реакции обезьян. Предлагаемую конфету Лада берет, но тут же засыпает. Конфета валится из рук на матрасик. Ее поднимает Нева и занимается оберткой, а не содержимым.

24 часа. Включение электрического освещения обезьян не будит. На стук первой просыпается Лада. У Невы при пробуждении «перепуганный» вид. Лада во время измерения температуры у Невы успевает крепко заснуть и довольно громко храпит. Она не просыпается даже при вкладывании ей термометра в паховый сгиб. Разбуженной Ладе предлагается конфета. Она некоторое время смотрит перед собой, вяло берет конфету и, зажав ее в руке, крепко засыпает. Мой уход из вольеры обезьян не будит.

2 часа. Оба шимпанзе просыпаются при включении света, часто зевают. Во время термометрии Нева пытается уснуть (закрывается ковриком, укладывается на живот), но затем встает и, сидя, ритмически покачивается. Лада быстро съедает конфету.

4 часа. Лада просыпается первой. Нева, проснувшись, вскакивает, но сразу же укладывается вновь; лежит с открытыми глазами. Дверь вольеры умышленно оставлена открытой. Это привлекает Неву. Она подошла к двери и пытается выйти в зал. Лада после термометрии заснула и расхаживание Невы по вольере ее не тревожит.

6 час. Обе обезьяны просыпаются от легкого скрипа двери. Во время термометрии Лада начинает играть ковриком, но с кровати не уходит. Нева укладывается на бок, закрывает глаза и, видимо, засыпает, так как дыхание ее становится совершенно ровным.

8 час. Лада и Нева активно играют; часто убегают с кроваток на пол, возятся там и вновь прыгают на кровать. Пищу встречают своеобразной звуковой реакцией — приглушенным «ах — ах — ах».

Таким образом, сопоставление кривых на рис. 2 и данных наблюдения показывает, что количество движений, производимых здоровыми обезьянами, может служить вполне надежным критерием степени сонного торможения.

Выше уже было указано, что скорость засыпания у разных шимпанзе неодинакова и составляет одну из характерных черт каждой обезьяны. Ввиду того что засыпание является пограничной фазой между бодрствования

нием и сном, скорости засыпания необходимо придавать должное значение как характеристике взаимоотношения процессов возбуждения и торможения.

На трех актограммах рис. 1 видно, что дольше всех засыпает Лада. Это сравнение становится еще более рельефным при сопоставлении только Лады и Невы, как наиболее близких по возрасту. Разная скорость засыпания

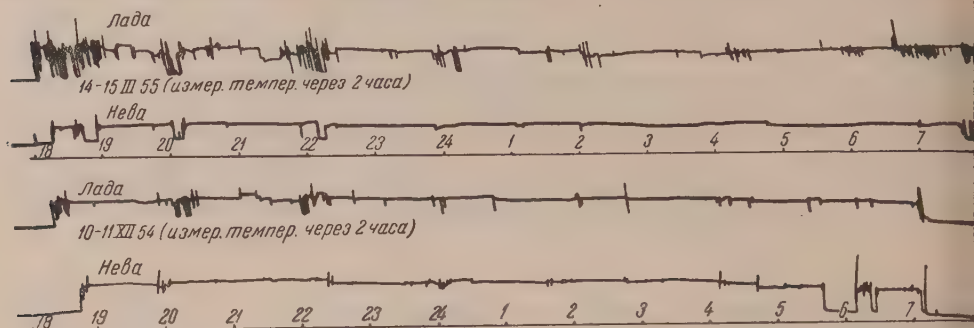


Рис. 3. Актограммы сна шимпанзе за 10—11 XII 1954 и 14—15 III 1955. Обозначения те же, что на рис. 1

отмечается и в случае прерывания сна в течение ночи, что делалось нами в целях наблюдения за температурой тела шимпанзе. Так, на актограммах рис. 3 видно, что в момент измерения температуры (в 18, 20, 22 часа и т. д.) двигательная активность увеличивается главным образом у Лады. Правда, по мере углубления сна (24—2—4 часа) эти вспышки движений затухают у нее гораздо скорее.

Сравнение актограмм сна с общим поведением обезьян показывает, что наиболее возбудимая Нева спит глубже, чем относительно спокойные Лада и Рица. Тем не менее, все упомянутые индивидуальные особенности не скрывают общих закономерностей в динамике сна, повидимому, являющихся видовыми признаками антропоидной обезьяны.

Таким образом, монофазный сон, приходящийся на период ночи, имеет следующие стадии: засыпание, вечерний максимум глубины сна, ночную кратковременную активизацию, утренний максимум глубины сна, пробуждение.

Лаборатория физиологии и патологии
высшей нервной деятельности
Института физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
20 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. В. Андреев, Клин. мед., 29, № 6, 81 (1951). ² О. Г. Зайцев, Е. М. Кобак ова, М. П. Што дин, Тр. Инст. эволюц. физиолог. и патолог. высш. нервн. деят. им. акад. И. П. Павлова, I, 243 (1947). ³ Н. И. Ладыгина-Котс, Дитя шимпанзе и дитя человека, 1935. ⁴ W. H. Kellogg, L. A. Kellogg, The ape and the child, N. Y.—London, 1933. ⁵ R. M. Yerkes, A. W. Yerkes, The great apes. New Haven, 1929.

О. В. МАЛИНОВСКИЙ

ОПЫТ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ СИЛЫ И УРАВНОВЕШЕННОСТИ НЕРВНЫХ ПРОЦЕССОВ У КРОЛИКОВ

(Представлено академиком К. М. Быковым 2 II 1956)

Задача настоящей работы заключалась в попытке разработать способ количественной характеристики силы и уравновешенности корковых нервных процессов у кроликов. Применялась методика двигательных пищевых условных рефлексов, где показателем условного рефлекса служила специализированная реакция животного в виде дерганья за кольцо⁽¹⁾. Величина условного рефлекса определялась количеством физической работы в эргах, выполненной животным в ответ на условный раздражитель. Стереотип раздражителей состоял из одного положительного и одного отрицательного сигналов (звукового и светового), чередовавшихся в опыте 5 раз с постоянными интервалами в 2 мин. Все испытания на свойства нервных процессов проводились на фоне ровных и устойчивых положительных и тормозных рефлексов и отсутствия межсигнальных реакций.

В качестве основного теста на силу и уравновешенность нервных процессов применялось неполное 7-дневное голодание (животные получали пищу только во время опыта). При этом кролики теряли в весе от 8 до 11%. После голодания животным давался рацион, увеличенный по сравнению с нормой на 20%. Обычно через 10—12 дней кролики достигали прежнего веса.

Голодание вызывало увеличение положительных условных рефлексов, появление межсигнальных реакций, растормаживание отрицательных условных рефлексов. Так как в наших опытах условно-рефлекторный ответ животного определялся двумя факторами — условным рефлексом на время и условным рефлексом на положительный сигнал, то интервал времени перед последним можно рассматривать как раздражитель с постоянно нарастающей силой. Поэтому появление межсигнальных реакций указывало на снижение порога возбудимости корковых клеток. Надо думать, что при голодании в первую очередь повышается возбудимость безусловного пищевого центра, которая уже вторично изменяет функциональное состояние коры головного мозга. Можно допустить, что возбудимость пищевого центра отражается в равной степени на величине положительного условного рефлекса, на величине и количестве межсигнальных реакций, а также на состоянии отрицательного условного рефлекса. Тогда индивидуальные различия животных по соотношениям этих трех показателей с большей долей вероятности отражают индивидуальные особенности их корковых нервных процессов, в то время как изменения каждого показателя в отдельности отражают одновременно индивидуальные особенности работы головного мозга и безусловного пищевого центра.

Соотношение величин положительных условных рефлексов и межсигнальных реакций в период голодания может быть различным: а) постепенное нарастание частоты и величины реакций в интервале по мере приближения времени действия положительного сигнала и высокий положительный рефлекс, б) постепенное или резкое падение частоты и величины реак-

ций по мере приближения времени действия сигнала и сравнительно низкий положительный рефлекс. Очевидно, при нарастающих реакциях мы имеем дело с высокой работоспособностью корковых клеток, а при снижении величины реакций — с элементами запредельного торможения, т. е. с низкой работоспособностью корковых клеток. В тех случаях, когда величина положительного условного рефлекса оказывается невысокой при боль-

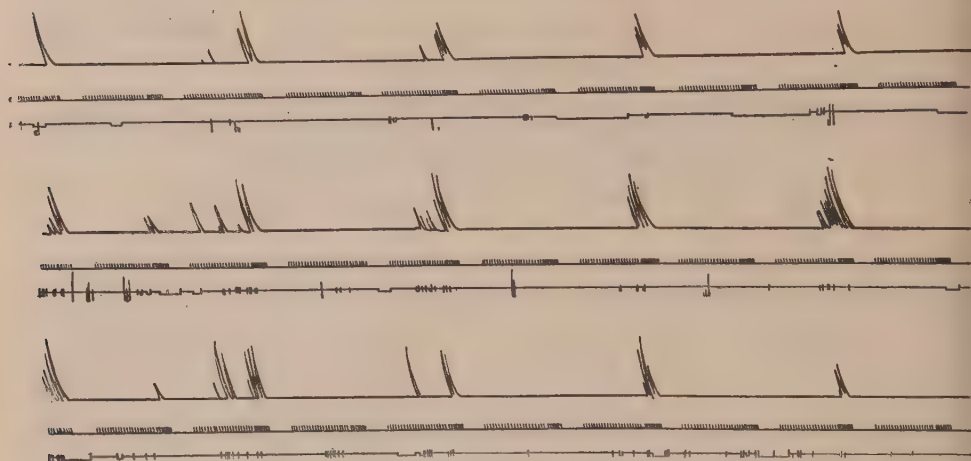


Рис. 1. Динамика изменений условно-рефлекторной деятельности у кролика № 11 при голодании. Верхняя кимограмма — опыт перед голоданием, средняя — опыт на второй день голодания, нижняя — опыт в первый день после периода голодания. На верхней линии каждой кимограммы — отметки условно-рефлекторных реакций животного; на средней линии — отметка времени: в интервалах каждые 5 сек. (редкие зубцы), во время действия раздражителя — каждую секунду (частые зубцы); на нижней линии — отметка подхода животного к кормушке. Порядок следования раздражителей: тон +, свет —, тон +, свет —, тон +, свет —, тон +, свет —.

шом количестве интенсивных межсигнальных реакций, следует также говорить о низкой работоспособности корковых клеток. Поэтому в качестве числового показателя силы нервных процессов мы избрали процентное отношение суммы величин межсигнальных реакций к сумме величин положи-

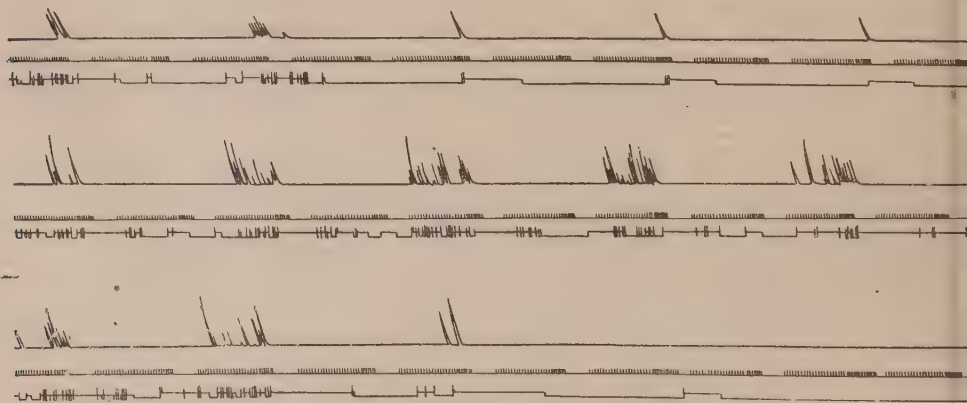


Рис. 2. Динамика изменений условно-рефлекторной деятельности у кролика № 13 при голодании. Обозначения те же

тельных условных рефлексов за весь период голодания. Показатель силы нервных процессов при предлагаемом расчете может у различных животных колебаться от нуля (наибольшая сила нервных процессов при полном отсутствии межсигнальных реакций) по бесконечности (абсолютная слабость

рвных процессов при полном отсутствии положительных рефлексов), т. е. чем выше показатель, тем слабее нервные процессы.

Уравновешенность нервных процессов (отношение силы тормозного процесса к силе возбуждательного) нам казалось наиболее правильным вычислять процентным отношением сумм величин условных реакций на отрицательные раздражители к сумме величин положительных условных рефлексов при голодании животных. Показатель уравновешенности нервных процессов может варьировать у различных животных от нуля (абсолютно неуравновешенные животные — все тормозные рефлексы выдержаны) до 100%

Таблица 1

Показатели силы нервных процессов у кроликов

	Отношение суммы межсигнальных реакций к сумме положит. усл. рефлексов (в %)		Колич. выпавших рефлексов за первые 4 опыта * после периода голодания	Наличие (+) или отсутствие (—) рефлексов при усилении усл. раздражителя с 70 до 110 дуб
	за 7 дней голодания	при суточном голодании		
1	40	16	0	+
1	69	24	1	+
9	90	23	0	+
0	129	21	0	+
6	127	45	1	+
2	131	34	3	+
8	174	36	0	+
5	251	104	4	—
3	258	98	3	—
4	281	115	5	—
2	310	154	5	+
4	483	185	8	—
6	695	127	6	+

* После этого периода у животных наблюдалось нарушений положительных условных рефлексов.

Таблица 2

Показатели уравновешенности нервных процессов у кроликов

№№ кроликов	Отношение сумм усл. рефлексов на отрицат. и положит. раздражители (в %)		Показатели при удлинении действия отрицат. раздражителя до 5 мин.			
			1-е испытание		2-е испытание	
	за 7 дней голодания	при суточном голодании	А	Б	А	Б
110	4	0	13	4	0	5
101	5	0	0	5	0	5
108	8	0	7	4	4	4
111	13	0	60	2	0	5
113	14	0	19	4	16	3
112	14	4	6	0	10	3
115	14	11	57	1	30	2
109	16	0	54	0	40	3
114	19	7	43	2	—	—
102	29	17	41	3	60	0
116	37	7	33	2	21	3
107	50	127	60	0	71	0
106	56	56	164	0	63	1

Примечание. А — величина реакции на отрицательный сигнал за 5 мин. в процентах по отношению к сумме положительных условных рефлексов за опыт; Б — время действия отрицательного сигнала в минутах до появления реакции животного.

райне неуравновешенные животные — суммы положительных и отрицательных условных рефлексов равны).

Результаты применявшихся нами других испытаний на силу и уравновешенность нервных процессов у одних и тех же кроликов обнаружили четливую тенденцию к совпадению с описанными (табл. 1 и 2).

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
30 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. В. Малиновский, Физиол. журн. СССР, 38, 5, 637 (1952).

С. С. ШВАРЦ, В. С. СМИРНОВ и Л. Г. КРОВОТА

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ НАКОПЛЕНИЯ АКСЕРОФТОЛА У ОНДАТРЫ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 29 I 1956)

Большое значение витамина А для поддержания нормальной жизнедеятельности животных общеизвестно. Между тем закономерности накопления витамина А у животных в природных условиях почти не изучены.

Мы поставили себе целью изучить закономерности накопления витамина А у ондатры, полагая, что разработка этого вопроса представляет теоретический интерес и может оказаться полезной в деле повышения продуктивности ондатровых водоемов. Проведение работы в полевой обстановке вызвало необходимость пользоваться упрощенной методикой определения содержания витамина А путем визуального колориметрирования в приборе Графской окраски, образующейся при добавлении раствора треххлористой сурьмы к хлороформенному экстракту из определенной навески печени. Во избежание появления мутной реакции проводится в присутствии уксусного ангидрида. Наблюдения показали, что для поставленных в настоящей работе задач принятая нами методика обладает достаточной точностью. Работа проводилась в различных районах лесостепного Зауралья и на крайнем северном пределе распространения ондатры — в районе Салехарда.

Анализ результатов исследования (см табл. 1) позволяет сделать следующие выводы. У эмбрионов и новорожденных ондатр витамин А в печени не обнаружен. Начало накопления витамина падает на период молочного питания и заметно усиливается после перехода молодняка на зеленый корм. Это говорит о том, что уже в очень молодом возрасте ондатры обладают способностью синтезировать витамин А из каротина и в известных условиях накапливать его в организме. Однако сколько-нибудь заметных запасов витамина молодое растущее животное создать не может, и к осени содержание витамина в печени молодых ондатр не только не возрастает, но, наоборот, снижается. В течение зимы содержание витамина в печени держится на уровне 2—3 мг%, но ранней весной, в период подготовки организма ондатры к размножению и усилению активности, зимние корма уже не обеспечивают животных каротином и содержание витамина в печени ондатр резко падает; оно начинает возрастать только после перехода животных на зеленый корм.

Это дает основание полагать, что именно ранняя весна является критическим периодом в жизни ондатр в отношении витаминного питания, что выдвигает вопрос о необходимости подкормки ее в это время богатыми каротином кормами. В дальнейшем, в течение всего лета, содержание витамина А у самок значительно меньше, чем у самцов, что легко связывается с повышением потребности в витамине в процессе беременности и лактации.

При рассмотрении табл. 1 легко обнаружить отчетливые различия накопления витамина А между отдельными популяциями, причины которых остаются невыясненными. Следует, однако, подчеркнуть, что отмеченное на севере однообразие кормовых растений (основу питания ондатр

Таблица 1

Содержание витамина в печени ондатр различного возраста, добытых в разное время (в мг %)

Район добычи	Время добычи	Прибылые			Взрослые								
		n	M	макс.	n	M	макс.	в том числе					
								самцы			самки		
								n	M	макс.	n	M	макс.
Березинского район Курганск. обл.	29 IV—2 V 1955				15	4,9	16,1	9	4,9	16,1	6	4,9	14,2
	3 V—10 V 1955	—	—	—	17	0,84	4,9	10	0,38	0,9	7	1,5	4,9
	11 V—22 V 1955	—	—	—	24	4,15	14,2	15	5,5	14,2	9	1,9	6,8
	X 1954	16	0,6	3,8	5	3,9	5,2	—	—	—	—	—	—
Березинского район Челябинск. обл.	VI 1954	—	—	—	7	2,3	5,0	3	4,4	5,0	4	0,8	1,8
	X 1954	39	0,49	2,45	21	1,23	2,6	11	1,36	2,6	10	1,11	2,45
	III 1955	7	1,22	3,15	3	1,33	3,0	—	—	—	—	—	—
Березинского район Тюмен- ской обл. (окрестности г. Салехарда)	24 VI— 28 VII 1955	45	—	3,5	22	3,66	26,0	11	5,01	26,0	11	2,32	5,2

Примечание. n — число обследованных особей, M — среднее.

В обследованном районе составляют хвост топяной и осоки) не сказывается на содержании витамина А в печени ондатр — по крайней мере в летний период содержание витамина в печени ондатр из лесостепных районов и в Арктике почти одинаково. Сравнение двух лесостепных популяций показало, что популяция, для которой характерно более высокое содержание витамина А в печени, отличается рядом особенностей, указывающих на более интенсивный обмен веществ (большой относительный вес сердца и почек, большее содержание гемоглобина) и значительно большим весом придатков семенников в осеннее время. Особо следует указать на обратную корреляцию между содержанием витамина А в печени и весом гипофиза (табл. 2). Эта зависимость наблюдается при сравнении как популяций, так отдельных особей в пределах одной популяции.

Таблица 2

Содержание витамина А в печени взрослых ондатр (в мг %) и средний вес их гипофиза (в мг)

Курганская обл.	Число особей	10	6	12	1	5
	Содержание витамина А	>10	6—10	2—6	1—2	<1
	Вес гипофиза	13,4	16,0	20,1	23	17,6
Мало-Ненецкий нац. округ	Число особей	1	1	6	—	—
	Содержание витамина А	>10	6—10	2—6	—	—
	Вес гипофиза	14	15	24,7	—	—

Учитывая, что недостаток витамина А в организме вызывает повышение чувствительности тканей половой системы к гонадотропному гормону гипофиза, становится очевидным, что недостаток витамина А вызывает у ондатр компенсаторное увеличение размеров гипофиза, которое мы рассматриваем в качестве существенного эколого-физиологического приспособления животного к меняющимся условиям существования.

Г. С. ПЕРВОМАЙСКИЙ, К. П. ЧАГИН и С. Т. БОЛДЫРЕВ

ОБНАРУЖЕНИЕ НОВЫХ ОЧАГОВ РАЗМНОЖЕНИЯ КЛЕЩЕЙ
ORNITHODORUS TALAJE GUÉRIN-MÉNEVILLE, 1849 В СССР

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 26 IV 1956)

При проведении энтопологических сборов на двух небольших островах в районе крупного озера, расположенного в Средней Азии, нам удалось обнаружить места массового размножения и обитания клещей *Ornithodoros talaje*.

Единичные экземпляры этих клещей были собраны в России впервые Аленыным в низовьях Аму-Дарьи на берегу Аральского моря и описаны А. Беляничкиным Бирулей⁽¹⁾ сначала как *O. coniceps* Canestrini, а затем как *O. talaje**. Позднее М. Г. Тартаковский⁽³⁾ сообщил о наличии аналогичных клещей в Сыр-Дарьинской обл.; А. И. Исаакян⁽²⁾ нашел единственный экземпляр клеща, сходного с *O. talaje*, в здании Ереванского Тропического института. С тех пор в печати не было сообщений о нахождении в СССР клещей группы *O. talaje*.

Первый безымянный остров, на котором мы производили энтомологические сборы в мае 1954 г., служил местом гнездования двух видов водоплавающих птиц: черноголового хохотуна (*Larus ichthyaetus*) и большого баклана (*Phalacrocorax carbo*). Гнезда черноголового хохотуна располагались на берегах острова, покрытых мелкой галькой, а гнезда бакланов находились на перекладинах полуразрушенного деревянного навеса. На острове были старые кирпичи, обломки досок и другие предметы, что говорило о давнишнем пребывании здесь людей. Скучная травянистая растительность произрастала лишь на небольшом участке северо-западного берега, остальная территория острова была голой. На этом острове нами было найдено под камнями и в трещинах досок свыше 1000 мертвых клещей. Большинство их погибло голодными, отдельные же экземпляры имели раздувшееся тело, после питания кровью. Можно предположить, что гибель клещей произошла либо зимой вследствие значительных морозов, либо в результате временного затопления острова во время ненастной погоды. При дальнейших тщательных поисках нам удалось собрать еще 25 живых клещей. Живые клещи, доставленные в лабораторию, питались на морских свинках и охотно сосали кровь человека. Питание кровью продолжалось около часа и более. За это время клещи, присосавшиеся к морским свинкам, выделяли крупные капли коксальной жидкости, подобно *Ornithodoros moubata*. Некоторые сытые самки вскоре после кормления отложили яйца, давшие личинок.

В июне мы вновь посетили остров и нашли здесь более 200 живых и 549 мертвых клещей. Наблюдалась копуляция клещей в природных условиях и обнаруживалось много самок, откладывавших яйца под камнями. Из собранных яиц были выведены личинки.

Возникал вопрос о причинах существования клещевого очага на неболь-

* Устное сообщение акад. Е. Н. Павловского, 1956 г.

ом безлюдном острове, крайне бедном в видовом и количественном отношении насекомыми, паукообразными, при полном отсутствии млекопитающих. Мы пришли к предположению, что клещи могли быть заносимы на остров птицами.

В трех гнездах бакланов клещей не найдено. Осмотренные гнезда находились на высоких перекладинах, сохранившихся от бывшего сарая, и подвергались нагреву палящими лучами солнца. Субстрат в этих гнездах оказался совершенно сухим; клещи же нами были находимы в биотопах с повышенной влажностью. Следовательно, в осмотренных гнездах бакланов клещи, если и могли встречаться, то лишь будучи непосредственно занесенными туда птицами. Но в таких сухих гнездах клещи не могут жить и размножаться.

Иное мы обнаружили при осмотре гнезд черных хохотунов (рис. 1). Эти гнезда, как указывалось выше, располагались на берегу озера; они состояли из обломков кустарников, камыша; иногда в них попадались кости рыб, млекопитающих, обрывки ткани и др. Диаметр гнезд равнялся 20—25 см, высота 15—20 см. Во многих гнездах находились яйца птенцы. Более сотни крупных птенцов, еще не способных к полету, с криком бродили по острову. Были послойно разобраны пять гнезд. Верхний слой гнезд толщиной 5—7 см оказался сухим, плотно утрамбованным и клещей не содержал. Под ним находился более или менее рыхлый слой гнезда с большим включением умеренно влажного глинистого субстрата, в котором были найдены самцы, самки и нимфы клещей. В нижнем — тонком слое гнезда попадались единичные клещи. Такое размещение клещей в толще гнезда свидетельствует о выборе клещами более подходящего места в занимаемом ими биотопе, каковым является гнездо черного хохотуна в целом.



Рис. 1. Гнездо черноголового хохотуна — биотоп клещей *O. talaje*

Единственным источником питания клещей на острове могут быть лишь взрослые птицы и их птенцы. Действительно, на многих птенцах так было найдено значительное число свободных и прикрепленных личинок клещей. На 10 взрослых убитых черных хохотунах клещей не оказалось. Таким образом, клещи орнитодорус, занесенные на остров птицами, нашли здесь благоприятные условия для своего существования и размножения.

Еще большее число клещей было добыто нами при обследовании другого безымянного острова. Средняя часть этого острова была занята большим водоемом. Топкие берега водоема густо заросли камышом. В центральной части водоема находились многочисленные гнезда водоплавающих птиц. Преобладали гнезда большого баклана. Эти гнезда располагались продольными рядами на отмелях и возвышались над водой в виде массивных коек. В большинстве гнезд бакланов находилось по 3—5 птенцов. Гнезда были сложены из сухих веток кустарников, камыша, травы, перьев, мелкой гальки, глины и других материалов. При разборке гнезд были найдены нимфы, самцы, самки, сотни яйцекладок и много самок, откладывавших яйца. В каждом гнезде мы находили от 1500 до 8000 живых клещей по несколько мертвых. С гнезд бакланов было взято 20 птенцов; с каждо-

го из них в лаборатории снято от 5—10 до 1000 личинок.

Клещи были найдены и в гнездах пеликана (*Pelecanus crispus*), расположенных по соседству с гнездами бакланов.

В высохших заброшенных гнездах бакланов на маленьком островке, покрытом травянистыми растениями, мы нашли только шкурки клещей сброшенные при линьке.

Нахождение клещей в гнездах бакланов и пеликанов, устроенных на отмелях, убеждают в том, что бакланы, наряду с чайками, переносят на себе клещей. В местах гнездовий бакланов, чаек и пеликанов при наличии благоприятных условий внешней среды могут формироваться мощные клещевые очаги.

Военно-медицинская академия
им. С. М. Кирова

Поступило
20 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Бируля, Изв. императорск. Акад. наук, сер. V 2, 4 (18—95). ² А. И. Исаакян, Тр. Тропич. инст. Армении, 1 (1926). ³ М. Г. Тартаковский, Объяснение к экспонатам сельскохозяйств. бактериологич. лаборатории на Всеросс. гигиенич. выставке, СПб., 1913.